

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"VIDROS OXIFLUORETOS E BORATO DE BÁRIO PARA PREPARAÇÃO DE  
VITRO-CERÂMICAS COM PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES"

ANDRÉ LUIZ MARTINEZ

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de  
São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada"

Orientador:  
Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

Comissão Julgadora:  
Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez (IFSC-USP)  
Prof. Dr. Tomaz Catunda (IFSC-USP)  
Prof. Dr. José Antonio Eiras (UFSCar)

ok  
USP/IFSC/SBI



8-2-001383

São Carlos – São Paulo  
2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA  
INFORMAÇÃO

**Martinez, André Luiz**

**Vidros oxifluoretos e de borato de bário para a  
preparação de vitro-cerâmicas com propriedades  
ópticas não lineares.—São Carlos, 2001.**

**85 p.**

**Tese (Mestrado)—Instituto de Física de São  
Carlos, 2001.**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hemandes**

**1. Vidros. 2. Óptica não linear.**

**I. Título.**



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
ANDRÉ LUIZ MARTINEZ APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO  
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 06 DE ABRIL DE 2001

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez/IFSC-FCM-USP

Prof. Dr. Tomaz Catunda/IFSC-FFI-USP

Prof. Dr. José Antonio Eiras/UFSCar

## Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Antonio Carlos Hernandez pela orientação e incentivo na realização deste trabalho.

Ao Dr. Ronan Lebbulenger pela co-orientação, ensinamentos e toda sua paciência.

Aos técnicos do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos: Geraldo Frigo e Manoel pelas análises térmicas e trabalhos de usinagem respectivamente, Luiz Carlos (elétrica-eletrônica), Cássio Dominicutti pela assistência quanto ao polimento e corte de amostras, ao Marcelinho por toda a ajuda prestada e a Ceila.

Aos técnicos do IFSC Augusto e Geraldo pelas análises de raios-X.

Obrigado ao Dr. Diógenes Ardila e a Prof. Zélia Macedo pelas discussões esclarecedoras, explicações, conselhos e amizade. Ao Joatan pelas discussões sobre óptica não linear.

A todos os integrantes do GCCMC.

Aos professores, as bibliotecárias e demais funcionários do IFSC.

Aos meus amigos Geann, Fer, Márcia, Rodrigo, Marta, Nenê, Hi, Eder, Sérgio, Rô, Amanda, Thiaguinho, Vinicius.

A minha mãe Palmyra e minha esposa Luciana pelo amor, compreensão e companheirismo.

## SUMÁRIO

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Capítulo I: Introdução.....	1
Capítulo II: Vidros e vitro-cerâmicas.....	3
2.1 Vidro: definição, estrutura e aplicações.....	3
2.2 Vitro-cerâmica: Definição, propriedades e aplicações.....	8
2.3 Vidros e vitro-cerâmicas de boratos.....	11
2.3.1 Vidros boratos: estrutura e propriedades.....	11
2.3.2 Vitro-cerâmica de borato: geração de segundo harmônico (GSH) e mecanismo de cristalização.....	13
2.4 Vidros e vitro-cerâmicas de oxifluoretos.....	17
2.4.1 Vidros de fluoretos e oxifluoretos.....	17

2.4.2 Vitro-cerâmica de oxifluoretos.....	19
2.5 Referências bibliográficas.....	20
Capítulo III: Óptica não linear.....	22
3.1 Introdução.....	22
3.2 Geração de segundo harmônico.....	26
3.3 Condição de casamento de fase.....	28
3.4 Medida da eficiência de geração de segundo harmônico.....	30
3.5 Referências bibliográficas.....	32
Capítulo IV: Materiais e métodos.....	33
4.1 Materiais.....	33
4.2 Métodos.....	36
4.2.1 Análise térmica - DSC/DTA.....	36
4.2.2 Difractometria de raios-X.....	39
4.2.3 Índice de refração.....	40
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
4.2.5 Densidade.....	42
4.2.6 Análise Óptica – Transmitância.....	44
4.3 Referências bibliográficas.....	46

Capítulo 5: Resultados.....	47
5.1 Preparação dos vidros de oxifluoretos e borato de bário.....	47
5.2 Análise térmica.....	51
5.3 Preparação das vitro-cerâmicas de oxifluoretos e borato de bário.....	57
5.4 Densidade.....	60
5.5 Índice de Refração.....	61
5.6 Difração de raios-X.....	65
5.7 Transmitância Infravermelho-Visível.....	71
5.8 Microscopia óptica e eletrônica.....	74
5.9 Geração de segundo harmônico.....	77
5.10 Referências bibliográficas.....	83
Capítulo 6: Conclusão.....	84
Capítulo 7: Sugestões para trabalhos futuros.....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Comparação entre as estruturas (a) cristalina e (b) amorfa do $\text{SiO}_2$ .....	4
Figura 2.2: Volume específico em função da temperatura. Diferentes fases de uma mesma composição.....	5
Figura 2.3: Comportamento da temperatura de transição vítrea em função da taxa de resfriamento.....	6
Figura 2.4: Ilustração de uma estrutura vítrea de silicato de sódio [1].....	7
Figura 2.5: Diagrama de fase do sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ [9].....	12
Figura 3.1: (a) Campo elétrico de uma onda eletromagnética monocromática; (b) representação do poço de potencial dos meios linear, não linear centro simétrico e não linear não centro simétrico; (c) polarização de um meio linear e dos meios não lineares centro simétrico e não centro simétrico.....	22
Figura 3.2: Análise de Fourier da polarização de um meio não linear e não centro simétrico [5].....	25
Figura 3.3: Geração de segundo harmônico segundo o modelo de Boyd [1].....	26
Figura 3.4: Condição de casamento de fase.....	29
Figura 3.5: Ilustração do sistema utilizado para medir a eficiência de GSH. f1: filtro 532nm; A: amostra; f2: filtro 1064nm.....	31
Figura 4.1. Curva de DTA para o óxido de boro desidratado e não desidratado.....	35
Figura 4.2: Esquema dos sistemas instrumentais de DTA e DSC.....	37
Figura 4.3: Curva típica de análise térmica de um material vítreo. $T_g$ , $T_x$ e $T_f$ correspondem as temperaturas de transição vítrea, início de cristalização e pico de cristalização respectivamente .....	38



Figura 4.4: Princípio de funcionamento do refratômetro Pulfrich [6].....	41
Figura. 4.5: Diagrama de força em medida de densidade. Tar, Par, T' e E representam a tração no ar, o peso da amostra no ar, a tração no CCl <sub>4</sub> e E o empuxo.....	43
Figura 4.6: Representação do fenômeno de absorção de luz.....	44
Figura 5.1: Vidros de oxifluoretos: (a) NBL10; (b) NBL13; (c) NBL15; (d) NBL16; (e) NBL17; (f) NBL18; (g) NBL19; (h) NBL20.....	49
Figura 5.2: Vidros borato de bário: (a) 60B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 40BaO, (b) 57B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 43BaO.....	50
Figura 5.3 Comportamento das curvas de DSC em função da composição dos vidros oxifluoretos.....	52
Figura 5.4: Análise térmica da amostra NBL10 para duas taxas de aquecimento diferentes. Deconvolução dos picos de cristalização e de fusão.....	54
Figura 5.5: Análise térmica do vidro borato de bário BBO60.....	55
Figura 5.6: Análise térmica dos vidros BBO60 e BBO57 utilizando-se taxas de quecimento de 1°C/min.. Deconvolução do pico de cristalização da amostra BBO57.....	56
Figura 5.7: Vitro-cerâmicas de oxifluoretos NBL10 obtidas pelo tratamento térmico a 290°C por: (a) 12h, (b) 24h, (c) 36h, (d) 50h.....	58
Figura 5.8: Vitro-cerâmicas de borato de bário.(a) VC9; BBO60; semitransparente; T = 630°C; t = 40h; (b) VC10; BBO60; opaco; T = 640°C; t = 50h; (c) VC6; BBO57; semitransparente; T = 610°C; t = 57h; (d) VC7; BBO57; translúcido; T = 620°C; t = 24h; (e) VC8. BBO57; opaco; T = 630°C; t = 60h.....	59
Figura 5.9: Comportamento do índice de refração dos vidros de oxifluoretos em função da composição e do comprimento de onda.....	63

Figura 5.10: Comportamento do índice de refração dos vidros borato de bário em função do comprimento de onda.....	64
Figura 5.11: Difratoformas de raios-X da vitro-cerâmica NBL10 tratadas termicamente a 290°C por (a) 12 h (VC1), (b) 36 h (VC3), (c) 50 h (VC4) e (d) a 370°C por 1.5 h (VC5). As linhas de difração de raios-X do LiNbO <sub>3</sub> foram colocadas na figura para comparação.....	66
Figura 5.12: Difratoformas de raios-X das vitro-cerâmicas de borato de bário (BBO57). (a) 620°C, 24h, superfície; (b) 620°C, 24h, pó e (c) 630°C, 60h, pó.....	68
Figura 5.13. Difratoformas de raios-X das vitro-cerâmicas de borato de bário (BBO60). (a) 630°C, 40h, superfície; (b) 640°C, 50h, pó.....	70
Figura 5.14: Espectro de transmissão infravermelho do vidro e vitro-cerâmicas NBL10.....	72
Figura 5.15: Espectro de transmissão visível – infravermelho do vidro e vitro-cerâmicas NBL10.....	72
Figura 5.16 Microestrutura da vitro-cerâmica VC3 (NBL10, 290°C, 36hs).....	75
Figura 5.17: microestrutura das vitro-cerâmicas de borato de bário (a) VC6 e (b) VC7.....	76
Figura 5.18: Filmes policristalino das vitro-cerâmicas de borato de bário (a) VC6 e (b) VC7.....	76
Figura 5.19: Representação esquemática para análise do sinal de GSH. f1: filtro 532nm; A: amostra; f2: filtro 1064nm.....	77
Figura 5.20. Análise do sinal de GSH das vitro-cerâmicas VC6 e VC7.....	78
Figura 5.21: Comportamento da luminosidade de GSH em função da intensidade da radiação laser incidente. VC6 e VC7.....	80
Figura 5.22: Comparação dos sinais de GSH de VC6, VC7 e da lâmina de LiNbO <sub>3</sub> .....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Reagentes utilizados na preparação dos vidros oxifluoretos [1].....	33
Tabela 4.2: Reagentes utilizados na preparação dos vidros borato de bário [1].....	33
Tabela 5.1: Composição, tempo de refino e qualidade dos vidros oxifluoretos.....	48
Tabela 5.2: Composições dos vidros óxidos de borato de bário.....	50
Tabela 5.3: Temperaturas características dos vidros oxifluoretos.....	52
Tabela 5.4: Resultados da análise térmica dos vidros borato de bário.....	55
Tabela 5.5: Resumo das características e condições para obtenção das vitro- cerâmicas.....	59
Tabela 5.6: Densidades dos vidros oxifluoretos.....	60
Tabela 5.7: Densidade dos vidros borato de bário.....	61
Tabela 5.8: Índices de refração dos vidros oxifluoretos.....	62
Tabela 5.9: Índices de refração dos vidros borato de bário.....	64
Tabela 5.10: Fração de volume e raio das partículas de acordo com o modelo de Kingery et al [9].....	73

## Resumo

Vitro-cerâmicas com propriedades ópticas não lineares tem despertado muito interesse em função do baixo custo, facilidade de manufatura e potencialidade de aplicações tecnológicas quando comparado aos monocristais. Vitro-cerâmica para aplicações em óptica não linear tem sido produzidas pela ceramização de vidros. Neste trabalho sintetizamos vidros dos sistemas oxifluoreto  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2.5} \cdot x\text{LiNbO}_3$  (% molar,  $0 < x < 20$ ), e borato de bário  $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{BaO}$  (% molar,  $50 < x < 68$ ) pelo método convencional de fusão e resfriamento. Posteriormente as amostras sofreram tratamento térmico para provocar uma cristalização controlada. O vidro de oxifluoreto de composição  $x = 10$  tem temperatura de fusão em torno de  $550^\circ\text{C}$ , e temperaturas características de transição vítrea ( $T_g$ ), início de cristalização ( $T_x$ ) e pico de cristalização ( $T_p$ ) de  $263$ ,  $355$  e  $368^\circ\text{C}$  respectivamente. Essa amostra foi tratada termicamente a  $290^\circ\text{C}$  por tempos de 12, 24, 36 e 50 horas apresentando mecanismo de cristalização do tipo volumétrico. A evolução da fração cristalizada foi analisada por difratometria de raios-X e absorção no espectro infravermelho e radiação visível. A análise por difração de raios-X não indicou a presença de cristais com propriedades ópticas não lineares como  $\text{LiNbO}_3$  (LNB). Amostras vítreas do tipo borato de bário tem características ópticas excelentes e razoavelmente estáveis quanto a devitrificação, a ponto de permitir a manufatura de peças de  $75 \times 75 \times 5\text{mm}$  de dimensão ( $60\text{B}_2\text{O}_3 - 40\text{BaO}$ ). As temperaturas características para a amostra de composição  $57\text{B}_2\text{O}_3 - 43\text{BaO}$  foram:  $T_g = 570^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 671^\circ\text{C}$ ,  $T_p = 685^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ . As amostras tratadas termicamente a  $610$  e  $620^\circ\text{C}$  apresentaram mecanismo de cristalização do tipo superficial, tendo os filmes cristalinos espessuras de  $110$  e  $220\mu\text{m}$ . O filme cristalino resultado da cristalização superficial foi caracterizado por difratometria de raios-X e identificado como  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO). A vitro-cerâmica apresentou o fenômeno de geração de segundo harmônio (GSH) quando incidido sobre esta um feixe laser (Nd:YAG) de  $1064\text{nm}$  de comprimento de onda e  $1.1\text{W}$  de potência. A intensidade do sinal de GSH foi comparada ao sinal de uma lâmina de  $\text{LiNbO}_3$  monocristalino, de  $1.6\text{mm}$  de espessura e cortado na direção z. A vitro-cerâmica apresentou um sinal de intensidade  $12,5\%$  da apresentada pela lâmina de  $\text{LiNbO}_3$ .

## Abstract

We synthesized glasses of the oxyfluoride system  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2.5} \cdot x\text{LiNbO}_3$  (% mol,  $0 < x < 20$ ) and the barium borate system  $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{BaO}$  (% mol,  $50 < x < 68$ ) by the conventional melting-quenching method. The samples obtained were thermally treated to provide a controlled crystallization. Among the oxyfluoride glasses, the sample with  $x=10\text{mol}\%$  showed the best properties. It melts at  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , and presents a characteristic temperature of glass transition at  $263\text{ }^\circ\text{C}$ , a temperature of crystallization starting at  $355\text{ }^\circ\text{C}$  and a peak of crystallization at  $368\text{ }^\circ\text{C}$ . It was thermally treated at  $290\text{ }^\circ\text{C}$  for 12, 24, 36 and 50 hours, and exhibited volumetric crystallization as verified under the optical microscope or even at naked eye. The evolution of the crystallization process in this sample was studied by X-ray diffractometry and IR-VIS spectroscopy. However, not any additional phase found was identified as  $\text{LiNbO}_3$ . Among the barium borate glasses, the sample with  $x=57\text{ mol}\%$  showed the best properties. It melts at  $904\text{ }^\circ\text{C}$ , and presents a characteristic temperature of glass transition at  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , a temperature of crystallization starting at  $671\text{ }^\circ\text{C}$  and a peak of crystallization at  $685 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ . It was thermally treated at  $610$  and  $620\text{ }^\circ\text{C}$ , and exhibited surface crystallization by forming layers of crystals with  $110$  and  $220$  microns of thickness, respectively. The crystals composition contained in these layers was identified as  $\beta\text{-Ba}_2\text{BO}_4$  by X-ray diffractometry. This sample showed second harmonic generation (SHG) when excited by a laser of wavelength of  $1064\text{ nm}$  (Nd:YAG) and power of  $1.1\text{ W}$ . The intensity of the SHG signal detected in such a sample was  $12.5\%$  of the full SHG intensity observed from a standard plate of  $\text{LiNbO}_3$  (thickness of  $1.6\text{ mm}$ ).

## Capítulo I: Introdução

Foram preparados e caracterizados vidros de dois sistemas distintos com o objetivo de obtermos vitro-cerâmicas com propriedades ópticas não lineares. As vantagens das vitro-cerâmicas frente aos monocristais são o baixo custo e a facilidade de manufatura. Por outro lado, a busca de maior eficiência das vitro-cerâmicas ainda é um desafio aos pesquisadores. O sistema composto de reagentes óxidos e fluoretos,  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2.5} \cdot x\text{LiNbO}_3$ , sendo  $0 < x < 20\text{mol}\%$ , teve sua região de formação vítrea determinada e o vidro de composição  $x = 10\text{mol}\%$  (NBL10), que apresentou melhor reprodutibilidade, foi utilizado como precursor para a obtenção de vitro-cerâmicas contendo cristalitos de niobato de lítio, material de interesse para a óptica não linear. Não foi possível a determinação das fases cristalinas obtidas pela “ceramização” volumétrica do vidro NBL10, de qualquer modo, não observamos a geração de segundo harmônico, o que indicaria a presença da fase  $\text{LiNbO}_3$ .

Para o outro sistema vítreo estudado, de borato de bário:  $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$  com  $50 < x < 68\text{mol}\%$ , verificamos a existência de uma composição limite para a obtenção de vidro por moldagem:  $x = 57\text{mol}\%$  (BBO57). Assim, utilizamos essa amostra para a preparação de vitro-cerâmica, pois é a composição capaz de formar

vidro, mais próximo a estequiometria da fase cristalina  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e de razoável estabilidade térmica frente a devitrificação. As vitro-cerâmicas obtidas pelo tratamento térmico do vidro BBO57 apresentaram mecanismo de cristalização superficial, sendo os filmes compostos essencialmente por  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e espessuras de 110 $\mu$ m a 220 $\mu$ m. Foi observado o fenômeno de geração de segundo harmônico com uma intensidade de até 12,5% da apresentada por uma lâmina monocristalina de LiNbO<sub>3</sub> de 1,6mm de espessura.

A dissertação está dividida em seis capítulos. No capítulo dois, foi incluída a revisão bibliográfica necessária para a realização desse trabalho. O capítulo três apresenta conceitos básicos de óptica não linear e discussões sobre os fenômenos de geração de segundo harmônico, condição de casamento de fase e do sistema para análise do sinal gerado nas vitro-cerâmicas com propriedades de geração de segundo harmônico. As técnicas de preparação e caracterização de vidros e vitro-cerâmicas foram brevemente apresentadas no capítulo quatro. O capítulo cinco apresenta os resultados e análises dos dados obtidos durante a realização desse trabalho. O capítulo seis trás a conclusão final do trabalho realizado e no capítulo sete são sugeridos alguns trabalhos futuros.

## Capítulo II. Vidros e Vitro-cerâmicas

### 2.1 Vidro: definição, estrutura e aplicações

Podemos definir vidro como um sólido amorfo, sem ordem nem periodicidade a longo alcance e que apresenta o fenômeno de transição vítrea, ou seja, à uma certa temperatura ( $T_g$ ), ocorre o amolecimento do sólido mantendo suas características estruturais quando à temperatura ambiente [1].

Podemos, também, definir vidro do ponto de vista do fenômeno cinético: se um rápido resfriamento é provocado num material fundido, este se solidifica mantendo a estrutura desordenada do líquido. Dessa definição podemos concluir que é possível obter amostras amorfas de qualquer material fundido, desde que a taxa de resfriamento seja adequada para evitar a cristalização.

De qualquer modo, vidros são usualmente obtidos pelo rápido resfriamento de um material fundido (de  $10$  a  $10^5$  °C/s, dependendo da composição [2]), sendo que sua estrutura atômica é semelhante à de um líquido, independentemente da temperatura. A figura 1 ilustra as estruturas do  $\text{SiO}_2$  nas fases vítrea e cristalina, evidenciando as diferenças de organização espacial do ponto de vista atômico. Note que na representação



planar da figura 1, o átomo de Si está ligado a 3 átomos de O, tanto na estrutura do cristal como na do vidro. A diferença está na disposição espacial do arranjo de átomos (volume), o que conseqüentemente afetará a grandeza física densidade.

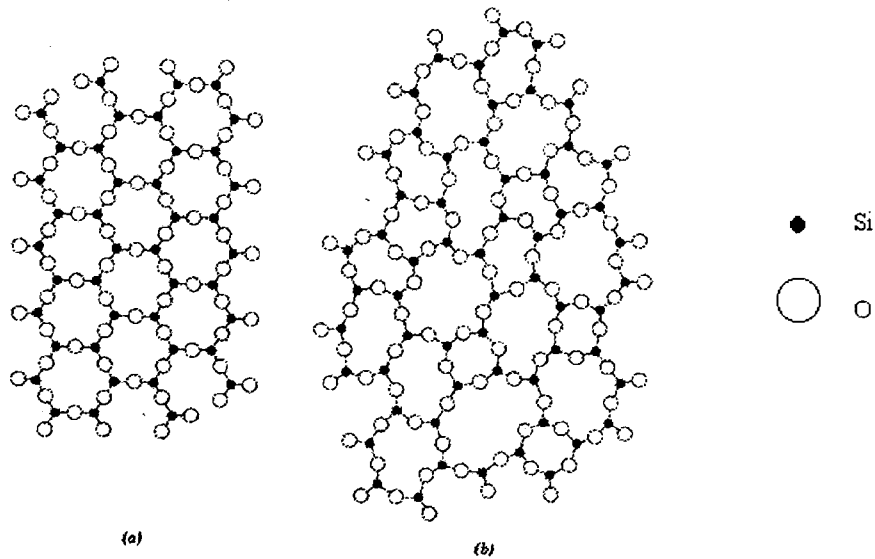


Figura 2.1: Comparação entre as estruturas (a) cristalina e (b) amorfa do  $\text{SiO}_2$ .

Analisando a variação do volume específico de um dado material em função da temperatura, podemos ressaltar características importantes que distinguem vidro e cristal.

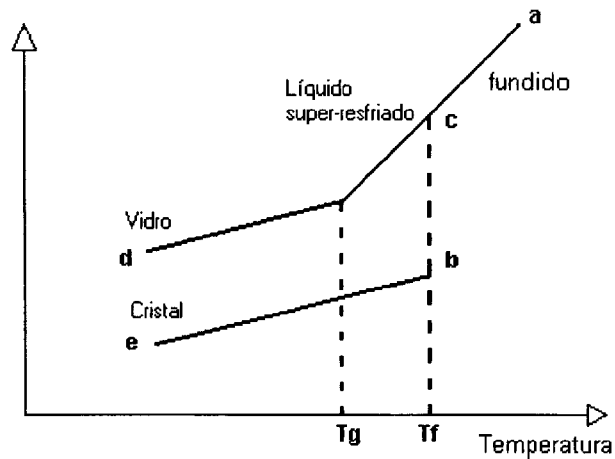


Figura 2.2: Volume específico em função da temperatura. Diferentes fases de uma mesma composição.

Resfriando-se o líquido a partir de a até atingirmos o ponto c, duas situações posteriores podem ocorrer: 1) o líquido pode cristalizar, com uma brusca redução no seu volume específico até o ponto b. 2) pode evitar a cristalização e passar a um estado de líquido super-resfriado. Esse estado se mantém até a temperatura denominada de  $T_g$ . Abaixo da temperatura de transição vítrea, o comportamento do volume específico do vidro, em função da temperatura, é similar ao do cristal. O coeficiente de expansão volumétrica é proporcional a inclinação da reta entre a  $T_g$  e temperatura ambiente. Portanto o vidro e o cristal apresentam coeficientes de expansão volumétrica muito próximos (retas paralelas).

Outra característica inerente ao estado vítreo é o fato de a temperatura do fenômeno de transição vítrea depender da taxa de resfriamento utilizada, conforme ilustrado na figura 3. Por esse motivo é incorreto citar um valor absoluto para  $T_g$ . Na região correspondente a temperatura de transição vítrea, o líquido tem uma variação na

viscosidade de até 12 ordens de grandeza, o que faz com que apresente as características mecânicas de um sólido.

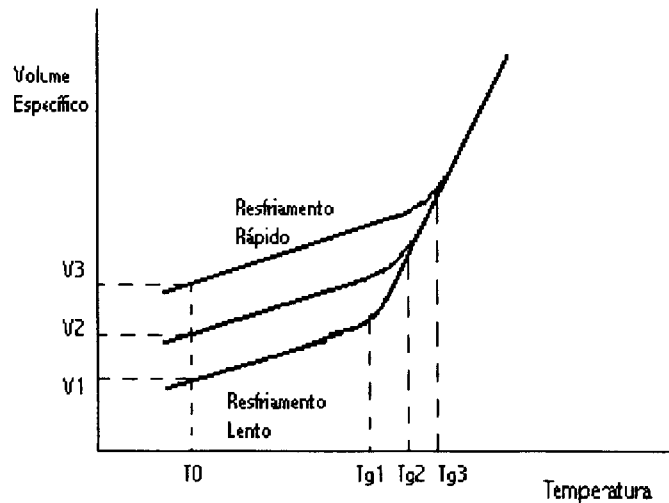


Figura 2.3: Comportamento da temperatura de transição vítrea em função da taxa de resfriamento.

A estrutura atômica dos vidros pode ser descrita pelo Modelo de Rede Aleatória, o qual trata esta como uma cadeia tridimensional sem ordem ou periodicidade de longo alcance. Para os vidros óxidos, essas redes são descritas por poliedros de oxigênios (pirâmides e tetraedros) sendo que os cátions formando poliedros de coordenação são denominados **formadores de rede**, em função de sua capacidade de formarem vidro sozinhos ou combinados a outros compostos. Silicatos de alcalinos, por exemplo, formam vidros facilmente, com os íons alcalinos ocupando posições aleatórias, distribuídas na estrutura para promover neutralidade de carga. Desde que sua função é vista como para promover oxigênio e modificar a rede, os óxidos alcalinos são

chamados **modificadores de rede**. Cátions de alta valência e baixo número de coordenação podem contribuir em parte para a estrutura da rede e são chamados de **intermediários**, ou seja, dependendo dos reagentes a que estes são adicionados podem se comportar como formadores ou modificadores vítreo [1]. A figura 4 ilustra a estrutura de um vidro do tipo silicato de sódio em que se tem um formador vítreo do tipo  $\text{SiO}_2$  e o modificador de rede  $\text{Na}_2\text{O}$ .

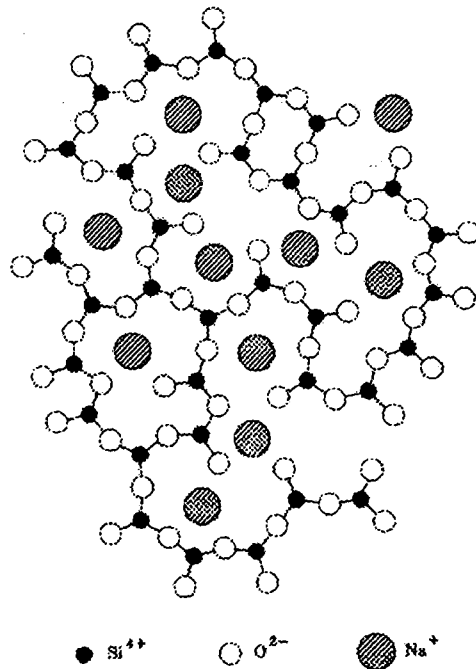


Figura 2.4: Ilustração de uma estrutura vítreo de silicato de sódio [1].

O estudo dos materiais vítreos é de interesse singular em virtude da sua reciclabilidade como na indústria de garrafas, da facilidade de produção em larga escala, como na indústria de vidros planos e tecnológica, como na produção de fibras ópticas. Para cada aplicação tecnológica específica existe uma composição química bem definida.

## 2.2 Vitro-cerâmica: Definição, propriedades e aplicações

Segundo Matthew Djneka [3], a cristalização ou devitrificação dos vidros sempre foi uma inimiga dos artesãos e cientistas até 1957, quando S. D. Stookey mostrou que vitro-cerâmicas de aluminosilicato de lítio, formadas da nucleação e crescimento de cristais ( $\beta$ -quartzo) tinham superiores propriedades mecânicas (resistência, estabilidade térmica e baixo coeficiente de expansão).

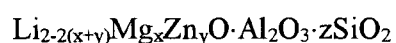
Podemos definir vitro-cerâmicas como sólidos amorfos contendo policristais, preparados através da cristalização controlada de vidros [4]. A fase cristalina é obtida pela exposição do material vítreo a um determinado tratamento térmico, resultando em nucleação e crescimento de micro e/ou nanocristais. Em muitos casos, o processo de cristalização toma completamente a amostra ou mantém uma pequena porção residual vítrea, que exerce influência nas propriedades físicas das vitro-cerâmicas.

As vitro-cerâmicas têm aplicações científicas, tecnológicas e comerciais nas mais diferentes áreas, por exemplo, vitro-cerâmicas derivadas de  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  e  $\text{Ca} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , com coeficientes de expansão térmica nulo, tem sido usadas em produtos em que a resistência a variações repentinas de temperatura são essenciais. Isso incluem pratos, assadeiras, equipamentos laboratoriais, válvulas, etc [4].

Em geral as vitro-cerâmicas são não transparentes a radiação visível, devido o espalhamento de luz na interface vidro-cristal. A produção de vitro-cerâmicas opticamente transparentes é garantida quando os cristais presentes são menores que o comprimento de onda da luz utilizada e os índices de refração dos microcristais e da fase vítrea são muito próximos, de forma que o espalhamento é minimizado. Vitro-

cerâmica contendo fases cristalinas como titanato de bário ou niobatos alcalinos podem apresentar efeitos eletro-ópticos com possível aplicação como componente de dispositivo de chaveamento óptico [4].

George et. al. [5] apresentaram resultados detalhados de vitro-cerâmicas contendo nanocristais. O trabalho foi focado em dois tipos de vitro-cerâmicas nanocristalinas: as transparentes e as de alta resistência ao desgaste. O primeiro grupo tem enorme consumo e aplicações técnicas, enquanto o segundo é de interesse como substrato de disco de memória magnética ou outras aplicações que requerem superfícies macias, durabilidade química e uso a alta temperatura. A vitro-cerâmica transparente baseada na solução sólida metaestável de  $\beta$ -quartzo que foi estudada na referência [5] é descrita pela fórmula geral:



onde  $x + y \leq 1$  e  $z > 2$  trata-se de um sistema comercial.

As mais importantes vitro-cerâmicas comerciais são de grande interesse em função de suas superiores propriedades térmicas, particularmente baixa expansão térmica, alta estabilidade térmica e resistência a choque mecânico. Esses materiais com coeficiente de expansão nulo são usados em aplicações de óptica de alta precisão como espelhos de telescópios até aplicações como tampa de fogão, assadeira e portas antifogo.

Vitro-cerâmica transparente do tipo mulita (composto não estequiométrico cuja composição fica entre  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  e  $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ ) tem sido estudada como meio hospedeiro para íons de metais de transição luminescente, particularmente  $\text{Cr}^{3+}$ . O íon  $\text{Cr}^{3+}$  é considerado um íon luminescente chave para potencial uso em laser sintonizável e captador de energia solar, pois em certos ambientes químicos o íon apresenta intensa

absorção na região do visível e fluorescência no infravermelho próximo. Numerosos estudos desse sistema têm mostrado que a vitro-cerâmica dopada com  $\text{Cr}^{3+}$  tem excepcional eficiência quântica (razão entre o número de fótons emitidos e o número absorvido por esses íons) comparado ao vidro de mesma composição. Ainda nesse estudo estão relatados resultados de vitro-cerâmica transparente, cuja fase cristalina tem estrutura do tipo espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) com cristais da ordem de 10-50nm em tamanho. Vitro-cerâmica de espinélio geralmente tem excelente estabilidade térmica e propriedades mecânicas superiores às de seus vidros precursores.

Cristais e vidros fluoretos são importantes ambientes químicos para os íons de terras-raras devido a sua baixa energia de fônon e ampla transparência na região do espectro usado para amplificação de luz em sistemas de telecomunicação. No entanto, vidros de fluoretos têm estabilidade química e resistência mecânica relativamente pobre comparado aos vidros óxidos. Para melhorar essas deficiências, tem sido preparados vidros e vitro-cerâmicas oxifluoretos combinando-se a estabilidade dos vidros óxidos e a transparência dos fluoretos.

Na literatura existem vários artigos descrevendo o mecanismo de devitrificação até a produção de vitro-cerâmica com propriedades ópticas não lineares, assim como estudos sobre a eficiência e comportamento de tais propriedades. Em geral, as fases cristalinas mais visadas são  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LiBGeO}_5$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , entre outras. O elevado número de trabalhos e estudos nessa área mostra a importância do desenvolvimento de vitro-cerâmicas transparentes com propriedades ópticas semelhantes à de certos monocristais.

## 2.3 Vidros e vitro-cerâmicas de boratos

### 2.3.1 Vidros boratos: estrutura e propriedades

O óxido de boro é um formador vítreo típico, com elevada capacidade para formar vidro mesmo como composto único [1]. Apesar de ser quimicamente atacado pela atmosfera, é muitas vezes utilizado como um dos componentes de vidros comerciais, como por exemplo, borosilicatos em quantidades de até 25% em massa [6], forma na qual é quimicamente estável.

Na fase vítrea, o óxido de boro apresenta estrutura tetraédrica triangular do tipo  $\text{BO}_3$ . Quando misturado a um modificador alcalino, suas pirâmides  $\text{BO}_3$  são convertidas em tetraedros  $\text{BO}_4$  [1].

Uma grande quantidade de informação a respeito da estrutura, propriedades e aplicações dos vidros boratos podem ser encontrados na “Conference on Boron in Glass and Glass Ceramics”, em Alfred - Nova York - E.U. (5 - 8 de junho de 1977) [7], assim como estudos da estrutura de vidros boratos alcalinos e alcalinos terrosos utilizando espalhamento Raman reportado por W.L. Konijnendijk [8]. Como não é nosso principal interesse o estudo estrutural de vidros, ficam as referências [7 e 8] indicadas ao leitor interessado nesse ramo de estudo.

Dos compostos boratos estamos particularmente interessados no sistema  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ . O diagrama de fases desse sistema foi determinado por E.M. Levin e H.F.



MacMurdie [9], sendo algumas composições estudadas mais detalhadamente e suas propriedades físicas determinadas.

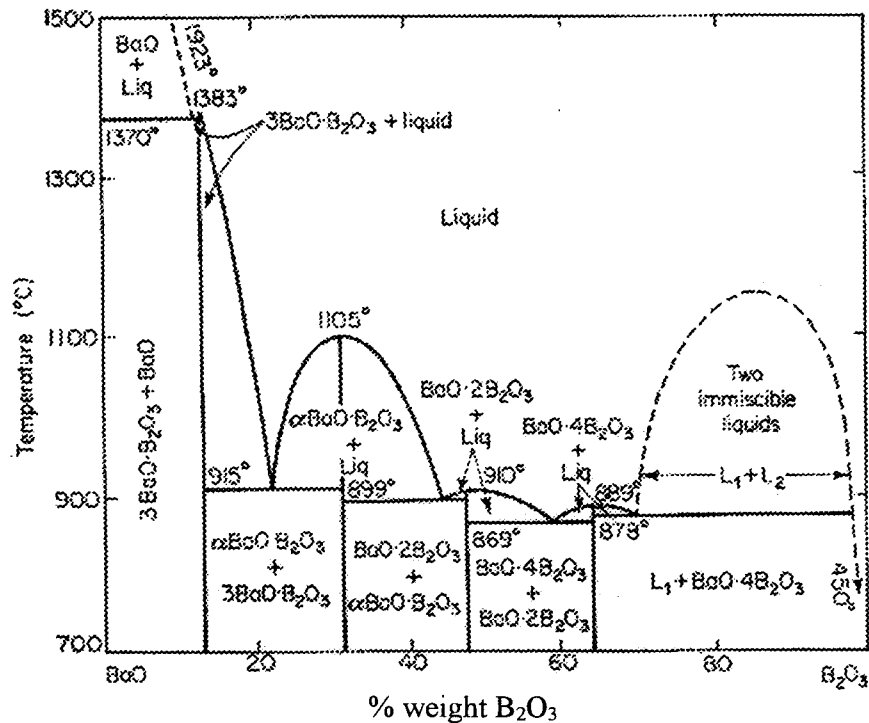


Figura 2.5: Diagrama de fase do sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9].

Neste trabalho estudamos o sistema vítreo do tipo borato de bário, na região de composição  $x\text{B}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{BaO}$ , sendo  $31.23 < x < 49.11$  massa% ( $50 < x < 68$  mol%) e seu comportamento quanto a cristalização. Esse intervalo de composição foi escolhido pois inicia-se na estequiometria da fase cristalina BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 50BaO mol%), a qual não resultou em vidro, até uma mistura rica em óxido de boro (68% molar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), garantindo a preparação de amostras vítreas de grandes dimensões (até 75x75x10mm). Foi estudado o mecanismo de cristalização dos vidros de composição 57B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 43BaO e 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 40BaO mol% (ou 37,52B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 62,42BaO e 40,52B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 59,48BaO massa% respectivamente).

### 2.3.2. Vitro-cerâmica de borato: Geração de segundo harmônico (GSH) e mecanismo de cristalização

Tem sido estudado intensamente vitro-cerâmicas contendo microcristais com propriedades ópticas não lineares, a fim de que tais materiais possam substituir, ou de certa forma, concorrer com os monocristais obtidos através dos métodos convencionais, tais como Czochralski, LHPG, etc. Vitro-cerâmicas tem como principal atrativo o baixo custo e a facilidade de manufatura.

Um exemplo de vitro-cerâmica de  $BaB_2O_4$ , obtida pelo tratamento térmico de um vidro e com propriedades de geração de segundo harmônico (GSH) foi relatado por Kao et. al. [10]. Segundo os autores, a vitro-cerâmica foi obtida a partir de um vidro com a composição estequiométrica do monocristal  $BaB_2O_4$ . Dos programas de tratamento térmico efetuados pelos autores, o mais eficiente para a cristalização foi a  $600^\circ\text{C}$  por 10 horas, que resultou numa amostra não transparente. Verificaram que o mecanismo de cristalização foi do tipo superficial. Análises de raios-X indicaram a existência da fase  $\beta$ - $BaB_2O_4$  (BBO) como única, a qual seria responsável pelo fenômeno de GSH. Observou-se claramente que, quanto maior o tempo e/ou temperatura de tratamento térmico, mais definido tornou-se o difratograma. O método utilizado por Kao et. al. para a medida do sinal de GSH foi o de Kurtz (discutido no capítulo 3) que utiliza a amostra na forma de pó. O sinal de SHG foi comparado ao da uréia e os autores obtiveram uma intensidade relativa de 1,02, ou seja, 2% superior ao padrão (uréia).

Y. E. Tsai e Y. H. Chang [11] prepararam vitro-cerâmica contendo  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método de incorporação, ou seja, após a manufatura do vidro de composição BaO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, este foi moído e refundido. Durante a refusão, foi adicionando pó de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com tamanho médio de partículas de 10 $\mu$ m de diâmetro. Eles estudaram a microestrutura, o padrão de difração de raios-X, a transmissão no espectro visível, o índice de refração e a intensidade do sinal de GSH em função do tempo e temperatura de refino para diferentes quantidades de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Como era esperado, para uma maior quantidade de pó adicionado, foi necessário um maior tempo e/ou temperatura de refino para se obter uma amostra transparente ou translúcida, o que pode levar à dissociação do  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ou ainda, transformação de fase para  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A vitro-cerâmica contendo 20% em massa de  $\beta$ -BBO, refundida a 1010°C por 5 minutos apresentou uma eficiência de GSH de 2,5% cristal de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. As misturas refinadas a temperaturas acima de 1020 °C apresentaram também a fase  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Y. Ding et. al. [12] têm preparado vitro-cerâmica contendo  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de um vidro de composição 40BaO·15TiO<sub>2</sub>·45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando o método de modificação de superfície por ultra-som (TSU). Antes do tratamento térmico, o vidro é submetido a um banho de solução aquosa e suspensão de BBO, onde é aplicada vibração ultra-sônica. Esse tratamento prévio resulta num filme fino e denso de BBO, tendo como substrato o vidro. Dos vidros submetidos ao TSU, foi observado que a modificação da superfície leva a cristalização orientada (família 012) dos microcristais de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para os vidros não submetidos ao TSU foi verificado a cristalização não orientada. O sinal de

GSH foi observado utilizando-se como luz de excitação um laser de rubi ( $\lambda = 830\text{nm}$ ), no entanto sua eficiência não foi comparada a um padrão.

Em outro trabalho, Y. Ding e Y. Miura [13] estudaram a cristalização do vidro  $47.5\text{BaO}\cdot 47.5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%) utilizando-se do tratamento superficial por ultra-som (TSU). A amostra do vidro boroaluminato de bário, não submetida ao TSU e tratada termicamente a  $580^\circ\text{C}$  por 3 horas, apresentou a cristalização de  $\beta\text{-BBO}$  não orientado entre outras fases desconhecidas. O mesmo resultado foi observado variando a temperatura e/ou tempo de tratamento térmico. Quando o mesmo vidro é previamente submetido ao tratamento de superfície por ultra-som, e aquecido a diferentes temperaturas (de  $540$  a  $580^\circ\text{C}$ ) e tempos (de 6 a 48 horas) ocorre a cristalização predominante da fase  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . É apresentada também uma estimativa das componentes do tensor susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem das vitro-cerâmicas obtidas.

Outros autores procuraram estudar o comportamento de devitrificação isotérmica e a estrutura das vitro-cerâmicas contendo BaO e  $\text{B}_2\text{O}_3$ . M.F. Fahmy et al. [14] estudaram o vidro  $\text{BaO} - 4\text{B}_2\text{O}_3$  e encontraram que a mais alta taxa de nucleação ( $6\cdot 10^3 \text{h}^{-1}\text{A}^{-1}$ ) ocorre a temperatura de  $475^\circ\text{C}$ . Foram obtidas micrografias eletrônicas de transmissão (MET) das amostras tratadas termicamente em diferentes tempos e temperaturas, a fim de verificar a evolução da microestrutura. Quando tratado a  $650^\circ\text{C}$  por 24 horas, o vidro  $\text{BaO} - 4\text{B}_2\text{O}_3$  cristaliza as fases  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ .

Um estudo estrutural e da cinética de cristalização não isotérmica foi realizado por P. Pernice et al. [15] em vidros de composições  $(50-x/2)\text{BaO} - (50-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TiO}_2$ , com  $x = 4, 8, 16$  %mol. O objetivo do referido trabalho foi verificar a estrutura

de vidros que tenham o raio molar estequiométrico do metaborato de bário com três diferentes conteúdos de óxido de titânio e avaliar a influência da quantidade de  $\text{TiO}_2$  sobre o mecanismo de cristalização. A devitrificação não-isotérmica ocorreu em um ou dois passos, dependendo do conteúdo de  $\text{TiO}_2$  na composição. As amostras com  $x=4$  e 8 %mol devitrificam em um passo formando microcristais de  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . O vidro de composição  $x=16$  %mol, devitrificou em dois passos: no primeiro apenas o crescimento de microcristais de  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ocorreu, enquanto no segundo passo observou-se o crescimento de pequenas quantidades de  $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$  e  $\text{BaB}_4\text{O}_7$ .

Em outro artigo de P. Pernice et al. [16] foi investigado a estrutura e o comportamento da cristalização do sistema vítreo  $(50-x/2)\text{BaO} - (50-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde  $x=2, 4$  e 8 mol%. O alumínio atua como um formador vítreo, aumentando a estabilidade do vidro frente a devitrificação ( $\Delta T=118, 143$  e  $173^\circ\text{C}$  para  $x= 2,4$  e 8 respectivamente). O vidro com  $x=2$  cristalizado não isotermicamente durante a análise de DTA, aquecido por uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura do pico de cristalização ( $T_p$ ) e posteriormente resfriado, resultou no aparecimento das fases  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  e  $\text{BaB}_4\text{O}_7$ . Quando tratado isotermicamente em  $T_p$  por 16 horas, verificaram a fase  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  como única. Para os vidros com  $x=4$  e 8, a devitrificação não isotérmica até o pico de cristalização provocou o crescimento somente de cristais de  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ .

Durante a manufatura dos vidros de borato de bário, observamos um fenômeno que pode ser associado a separação de fase, já mencionado em alguns trabalhos sobre sistemas vítreos do tipo borato [1, 2, 3]. O fundido mantido a temperatura de refino tinha em sua superfície uma “nuvem” de algo aparentemente ainda sólido, que desaparecia quando resfriado. Esse fenômeno, objeto de recentes estudos dos sistemas bário-boro e chumbo-boro [4], trata-se de um assunto que deve receber mais atenção e fica como sugestão para trabalhos futuros.

## 5.2 Análise térmica

Todas as amostras vítreas foram submetidas a análise térmica de DSC (vidros oxifluoretos) ou DTA (vidros óxidos), para determinarmos a evolução das temperaturas características em função da composição. As medidas foram realizadas em amostra tipo pedaço, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio, utilizando-se de um equipamento da marca TA Instruments DSC 2090 e DTA 1600.

- **Vidros Oxifluoretos**

A tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos em análises de DSC para o sistema  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2.5} \cdot x\text{LiNbO}_3$ .  $\Delta T$  é definido como a estabilidade térmica frente a devitrificação, obtida da relação  $\Delta T = T_x - T_g$ . A precisão do instrumento de medida utilizado é  $\pm 2$  °C.  $T_{f1}$  e  $T_{f2}$  são os pontos de fusão.

## Capítulo VI: Conclusão

Preparamos e caracterizamos amostras vítreas dos sistemas de oxifluoretos -  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2.5} \cdot x\text{LiNbO}_3$  e borato de bário -  $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$ , as quais foram utilizadas como precursores para a obtenção de vitro-cerâmicas e o estudo do mecanismo da cristalização. As vitro-cerâmicas obtidas a partir de vidros de oxifluoretos apresentaram mecanismo de cristalização do tipo volumétrico e com nanocristais ainda não identificados. Essas vitro-cerâmicas não apresentaram efeito de GSH. Vidros de borato de bário de grandes dimensões foram facilmente moldados (75 x 75 x 5mm). As vitro-cerâmicas provenientes desses materiais apresentaram cristalização superficial. Verificamos que as vitro-cerâmicas de borato de bário possuem propriedade de geração de segundo harmônico e esse fenômeno foi atribuído a presença da fase cristalina  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . A eficiência de geração de segundo harmônico das vitro-cerâmicas de borato de bário foi da ordem de 12,5% em comparação a lâmina de  $\text{LiNbO}_3$  monocristalina.

## Capítulo VII: Sugestões para trabalhos futuros

Tem despertado grande interesse na comunidade científica o fato de termos conseguido realizar a cristalização de vidros utilizando-se como fonte de aquecimento um feixe laser. Como não era o objetivo desse trabalho, somente iniciamos alguns experimentos e deixamos como sugestão a realização de um estudo sistemático da cristalização do vidro de composição  $57\text{B}_2\text{O}_3 - 43\text{BaO}$  via laser.

Durante a realização dessa dissertação nos deparamos com um fenômeno que pode ser associado a separação de fases líquido-líquido para o sistema borato de bário. Sugerimos um estudo sistemático desse fenômeno para todo o sistema vítreo de borato de bário.

Também ficou sem uma análise detalhada a identificação das fases cristalinas das vitro-cerâmicas de oxifluoretos. A determinação estrutural dessas fases cristalinas fica como sugestão para trabalhos futuros.



## 2.4 Vidros e vitro-cerâmicas de oxifluoretos

### 2.4.1 Vidros de fluoretos e oxifluoretos

Os vidros de fluoretos de metais pesados foram descobertos por M. Poulain na Universidade de Rennes (França) por volta de 1974 [17]. Logo despertou interesse em função de suas principais propriedades ópticas e físicas: banda de transmissão superior a dos vidros óxidos atingindo até a região do infravermelho médio do espectro eletromagnético e ponto de fusão razoavelmente baixo, o que facilita sua manufatura. Os vidros fluoretos de metais pesados abriram novas perspectivas para fibras ópticas operando até  $4.5\mu\text{m}$  com perdas menores de  $10^{-2}$  dB/Km. No artigo de M. Poulain et al. [18] está reportado a metodologia de preparação de alguns sistemas vítreos e as propriedades dos vidros de fluoretos de metais pesados. Foi discutido o efeito da água durante o processo de manufatura, assim como a importância da utilização de produtos de alto grau de pureza e câmaras de atmosfera controlada. Ficou claro a grande quantidade de matrizes vítreas que podem ser sintetizadas e, conseqüentemente, uma vasta gama de estudos são possíveis de serem realizados.

Um interessante relato dos primeiros anos após a descoberta dos vidros de fluoretos está apresentado no artigo “The History of Fluoride Glasses” [19], de J. Lucas. Foram discutidas as propriedades desses materiais e a importância dada pela comunidade científica, comprovada pelo enorme aumento no número de publicações relacionadas aos vidros haletos.

Z. Lipeng et al. [20] descreveram a preparação e propriedades dos sistemas vítreos oxifluoretos  $x\text{LiF}-(100-x)(0.3\text{AlF}_3-0.7\text{BaNbOF}_5)$  e  $x\text{LiF}-(100-x)\text{BaNbOF}_5$ . Boa transparência (~70%) foi obtida de 0,3 à 0,7 $\mu\text{m}$  em todos os vidros estudados, com um forte pico de absorção em  $1850\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda=5.4\mu\text{m}$ ) correspondente a banda de absorção vibracional de Nb=O. A ausência de picos de absorção na região UV - visível indica que o estado de valência do Nb foi o de mais alta oxidação, isto é,  $\text{Nb}^{5+}$ .

Estudos estruturais de vidros de oxifluoretos do tipo  $\text{NbO}_2\text{F}-\text{BaF}-\text{MF}$  (M = Li, Na, K) utilizando-se espectroscopia infravermelho foram realizados por L.N. Ignat'eva et al. [21]. As regiões de formação vítrea foram determinadas. Verificou-se que as “redes vítreas” consistem de octaedros de oxifluoroniobatos  $\text{NbO}_2\text{F}_3$  ligados a átomos de oxigênios em infinitas cadeias. A introdução de oxigênio aumenta o grau de “polimerização”, elevando assim a estabilidade térmica do vidro frente a cristalização.

Outra matriz vítrea de oxifluoretos relatada na literatura é do tipo fluoromolibdato:  $\text{MoO}_3 - \text{BaF}_2 - \text{NaF} - \text{ZnF}_2$ , a qual foi sintetizada e suas propriedades físicas correlacionadas com a composição, especialmente o conteúdo de fluoretos alcalinos [22].

Problemas com absorção e espalhamento em fibras e vidros (volume) fluoretos têm sido atribuídos a impurezas de oxigênio, provenientes dos reagentes químicos iniciais ou  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  da atmosfera. No entanto, a presença de oxigênio é atribuída também um efeito de estabilização, elevando-se a habilidade de formação vítrea dos vidros fluoretos. Dessa forma, o estudo dos vidros oxi-fluoretos fornece informações sobre a habilidade de formação vítrea desses sistemas e auxilia-nos no entendimento dos mecanismos de devitrificação, relacionando-os aos aspectos estruturais.

### 2.4.2 Vitro-cerâmica de oxifluoretos

Segundo Matthew Dejneka [3], a primeira vitro-cerâmica de oxi-fluoretos foi produzida por Wang e Ohwaki [23] em 1993. Eles prepararam o vidro  $30\text{SiO}_2 - 15\text{AlO}_{1.5} - 24\text{PbF}_2 - 20\text{CdF}_2 - 10\text{YbF}_3 - 1\text{ErF}_3$  (% em mol) e trataram a  $470^\circ\text{C}$  para obter uma vitro-cerâmica transparente com nanocristais de  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  (cubos de 20nm) de estrutura fluorita. Foram feitos estudos comparativos da luminescência do íon  $\text{Er}^{3+}$  no vidro e na vitro-cerâmica, indicando que num ambiente químico cristalino a eficiência da conversão ascendente (“up-conversion”) é até 100 vezes maior que num ambiente vítreo.

Um dos trabalhos pioneiros na preparação de vitro-cerâmica contendo  $\text{LiNbO}_3$  foi publicado por H.G. Kim et al. [24]. Nele os autores descreveram o modo de preparação da vitro-cerâmica obtida de vidros teluretos do tipo  $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ , utilizando-se um processo de tratamento térmico de dois passos. As amostras obtidas eram parcialmente transparentes e os microcristais tinham orientações aleatórias.

Com base nos resultados relatados na literatura sobre as propriedades e estruturas dos sistemas vítreos  $\text{LiF} - \text{BaNbOF}_5$  e  $\text{MoO}_3 - \text{BaF}_2 - \text{NaF} - \text{ZnF}_2$  (referências [20, 21, 22]), iniciamos parte desse trabalho e publicamos no *J. Non-Crystalline Solids* [25]. No capítulo 5 apresentamos os resultados alcançados resumidamente, nosso objetivo foi estudar sistemas vítreos contendo  $\text{LiNbO}_3$ .

## 2.5 Referências bibliográficas:

- [1] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics*. 2.ed. New York: Wiley, 1973.
- [2] UHLMANN, D.R.; KREIDL, N.J. *Glass Science and Technology*. v.1, p.49, 1983.
- [3] DEJNEKA, M.J. *Mrs Bulletin*. p.57-62, 1998.
- [4] PAUL, A. *Chemistry of glasses*. New York: Chapman and Hall, 1990.
- [5] BEALL, G.H.; PINCKNEY, L.R. *J. Am. Ceram. Soc.* v.82, n.1, p.5-16, 1999.
- [6] BANSAL, N.P.; DOREMUS, R.H. Academic Press Inc (1986), p32.
- [7] Borate Glasses, Structure, properties and Application. *Material Science Research*. v.12, 1977.
- [8] KONIJNENDIJK, W.L.; STELVELS, J.M. *J. Non-Cryst. Solids*. v.18, p.307-331, 1975.
- [9] LEVIN, E.M.; MCURDIE, H.F. *J. Res. Nat. Bur. Std.* v.42, p.131, 1949.
- [10] KAO, Y.; et al. *J. Non-Cryst. Solids*. v.167, p.247-254, 1994.
- [11] TSAI, Y.E.; CHANG, Y.H. *Material Science and Engineering A*. v.A251, p.129-134, 1998.
- [12] DING, Y.; OSAKA, A.; MIURA, Y. *J. Am. Ceram. Soc.* v.77, n.3, p.749-752, 1994.
- [13] DING, Y.; OSAKA, A.; MIURA, Y. *Material Research Society*. v.11, n.2, p.495-502, 1996.
- [14] FAHMY, M.F.; SUBRAMANIAN, K.N. *Phys. Chem. Glasses*. v.28, p.1-3, 1987.
- [15] PERNICE, P.; ESPOSITO, S.; ARONNE, A. *Phys. Chem. Glasses*. v.39, n.4, p.222-227, 1998.
- [16] PERNICE, P.; et al. *J. Non-Cryst. Solids*. v.258, p.1-10, 1999.
- [17] POULAIN, M.; LUCAS. *J. Mater. Res. Bull.* v.10, p.243, 1975.

- [18] POULAIN, M.; SOUFIANE, A.; MESSADDEQ, Y.; AEGERTER, M.A. *Brazilian Journal of Physics*. v.22, n.3, 1992.
- [19] LUCAS, J. *Materials Science Forum*. v.19-20, p.3-10, 1987.
- [20] LIPENG, Z.; et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v.140, p.220-224, 1992.
- [21] IGNAT'eva, L.N.; et al. *Glass Physics and Chemistry*. v.23, n.2, p.121-24, 1997.
- [22] EL-MALLAWANY, R.; et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v.184, p.141-46, 1995.
- [23] WANG, Y.; OHWAKI, H. *Appl. Phys. Lett.* v.63, n.24, p.3268-3270, 1993.
- [24] KIM, H.G.; KOMATSU, T.; SATO, R.; MATUSITA, K. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v.162, p.201-204, 1993.
- [25] MARTINEZ, A.L.; SONODA, M.T.; LEBULLENGER, R.; CUSTÓDIO, M.C.C.; HERNANDES, A.C. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v.247, p.35-38, 1999).

## Capítulo III. Óptica não linear

### 3.1 Introdução

Óptica não linear é o estudo de fenômenos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas de um meio material devido a presença de luz de alta intensidade (da ordem de megawatts/m<sup>2</sup>) [1,2,3]. A princípio apenas luz laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades de um material. Assim podemos considerar o nascimento da óptica não linear como a descoberta do fenômeno de geração de segundo harmônico (SHG) em 1961 por Franken et. al. [4], pouco depois da demonstração do primeiro trabalho utilizando-se laser (Maiman, 1960).

O comportamento de um meio material dielétrico interagindo com uma onda luminosa pode ser descrito pelo modelo de dipolos oscilando harmonicamente. À níveis convencionais de radiação (Watts/m<sup>2</sup>), os dipolos atômicos respondem linearmente à ação da onda luminosa, ou seja, existe uma correspondência de “um para um” entre a frequência da onda luminosa e a frequência de vibração dos dipolos. No entanto, à níveis elevados de radiação (MW/m<sup>2</sup>), os dipolos não respondem linearmente, de forma que

oscilam anarmonicamente. Isso acontece porque a força do campo elétrico da onda luminosa se opõe (rivaliza) à força de restauração atômica [2].

A polarização do meio material não linear pode ser representada generalizando a expressão da polarização linear:

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (I)$$

onde  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são conhecidos como as susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem respectivamente e  $P^{(2)}$  e  $P^{(3)}$  a polarização de segunda e terceira ordem.

Como consequência por apresentar os coeficientes  $\chi^2$  e  $\chi^3$  não nulos, esses materiais podem apresentar vários fenômenos ópticos não lineares, dentre eles, a geração de segundo harmônico, geração de terceiro harmônico, geração de soma e diferença de frequência, índice de refração não linear, absorção de dois fótons, espalhamento Raman estimulado, espalhamento Brillouin estimulado, efeito Kerr elétrico-óptico [1].

O valor da susceptibilidade óptica não linear, ou a apresentação de harmônicos de segunda ou terceira ordem é diretamente relacionada as características estruturais de um dado material, as quais podem ser classificadas em duas amplas categorias: aquelas com centro de simetria ou simetria de inversão (centro simétricos) e as sem simetria de inversão (não centro simétricos). Os materiais que não apresentam simetria de inversão (não centro simétrico) tem como mais baixa ordem o  $\chi^{(2)}$ , enquanto para os centro simétricos o valor de  $\chi^{(2)}$  é nulo. Assim para materiais centro simétricos o  $\chi^{(3)}$  é o de mais baixa ordem. Para ressaltar a importância desse resultado, devemos lembrar que existem 32 classes cristalinas diferentes, sendo que apenas 11 delas possuem simetria de inversão. A figura 3.1 ilustra representações das energias potenciais e polarizações para os meios linear, não linear centro simétrico e não linear não centro simétrico.

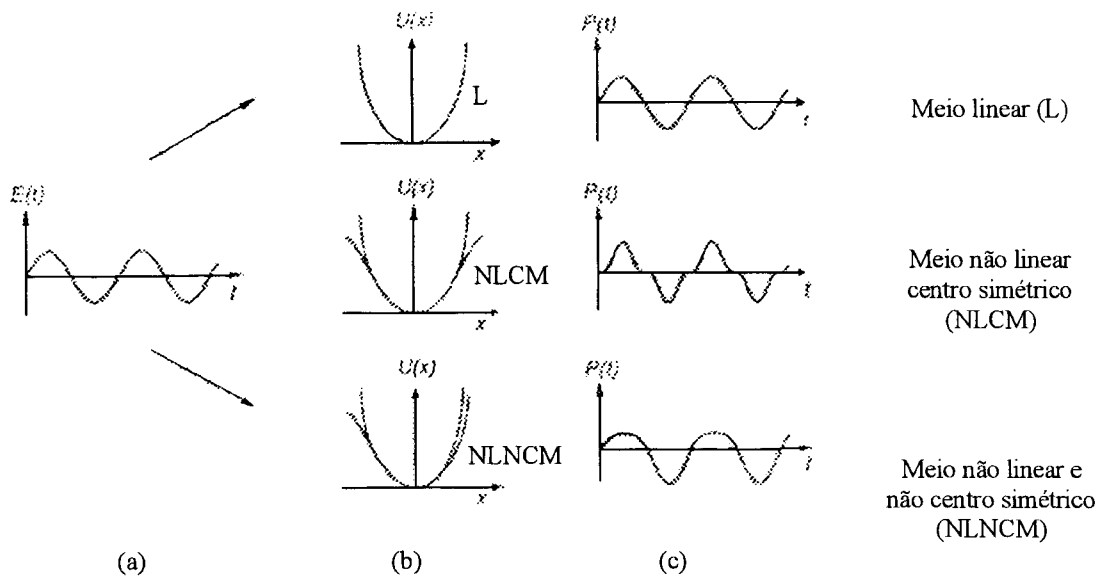


Figura 3.1: (a) Campo elétrico de uma onda eletromagnética monocromática; (b) representação do poço de potencial dos meios linear, não linear centro simétrico e não linear não centro simétrico; (c) polarização de um meio linear e dos meios não lineares centro simétrico e não centro simétrico.

A figura 3.1 (a) ilustra a componente elétrica de uma onda eletromagnética monocromática em função do tempo. Na figura 3.1 (b) a representação do poço de potencial para um meio dielétrico linear é comparada aos poços de potenciais de meios não lineares centro simétrico e não centro simétrico. Verifique que para o NLCM a curva do potencial não é idêntica ao meio linear L, mas é simétrica. Para o caso de meios NLNCM não temos mais a simetria. Em 3.1 (c) são ilustrados os diferentes tipos de polarização induzidas em cada um dos materiais.

Podemos investigar a polarização, por exemplo, de um meio não linear e não centro simétrico através da análise de Fourier.



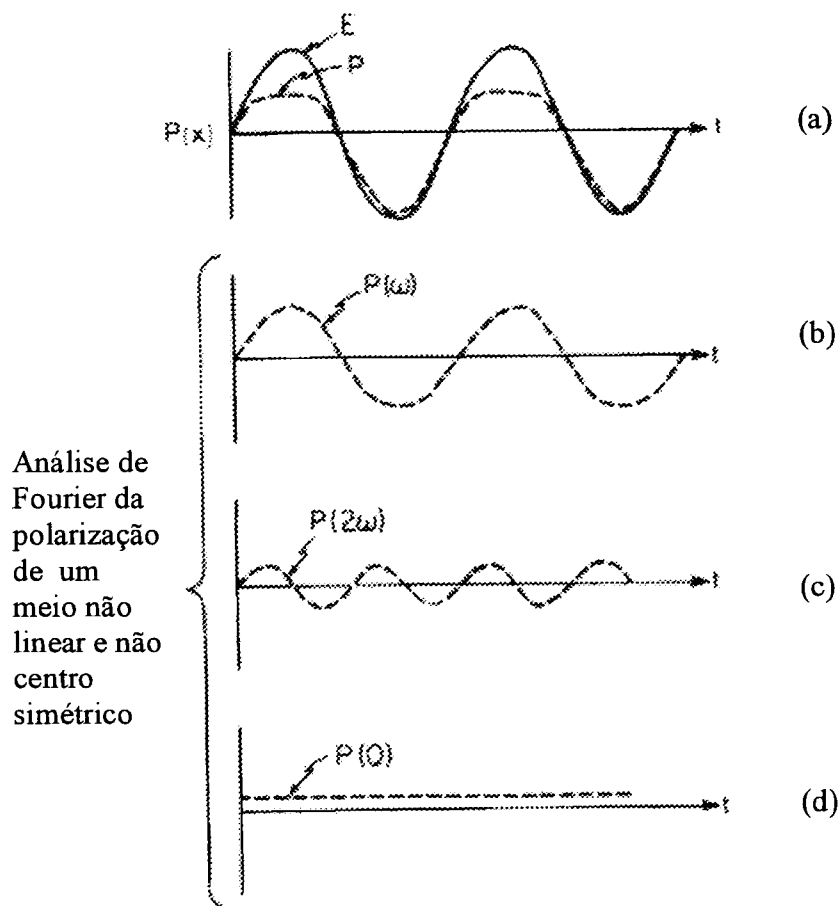


Figura 3.2: Análise de Fourier da polarização de um meio não linear e não centro simétrico [5].

A polarização de um meio material não linear e não centro simétrico, como indicado pela linha pontilhada na figura 3.2 (a), pode ser representada como a combinação da polarização devido a radiação fundamental ( $\omega$ ), com a polarização provocada pela onda gerada ( $2\omega$ ) e mais uma do tipo dc, responsável por um fenômeno chamado retificação óptica.

### 3.2 Geração de Segundo Harmônico

O fenômeno de GSH é utilizado em geral no processo de dobramento de frequência de lasers. O processo é ilustrado na figura 3.3:

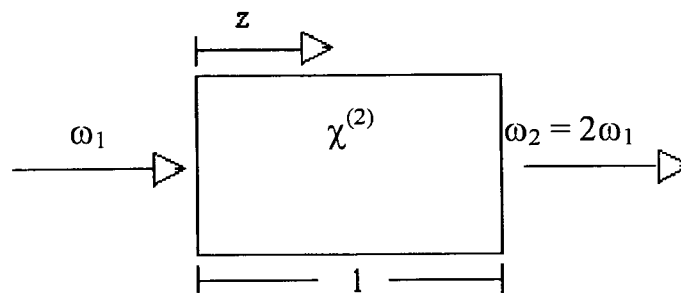


Figura 3.3: Geração de segundo harmônico segundo o modelo de Boyd [1].

A função de onda das radiações fundamental ( $\omega_1$ ) e harmônico gerado ( $\omega_2$ ) são dadas por [3]:

$$E_1(t) = \frac{1}{2} A_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + c.c. \quad (\text{II})$$

$$E_2(t) = \frac{1}{2} A_2 e^{i(k_2 z - \omega_2 t)} + c.c. \quad (\text{III})$$

onde c.c. corresponde ao complexo conjugado, A a amplitude e k o número de onda.

Combinando as equações de Maxwell obtemos a equação de onda para um meio não linear e não magnético [3]:

$$\nabla^2 E = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\epsilon_0 E + P] \quad (\text{IV})$$

Para a equação de onda correspondente ao sinal de segundo harmônico gerado ( $E_2$ ), todas as componentes oscilando a  $2\omega_1$  devem ser incluídas em P, assim a equação (IV) fica [3]:

$$\nabla^2 E_2 = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} [E_2 + \chi_1 E_2 + \chi_2 E_1^2] \quad (V)$$

Como o índice de refração para a radiação gerada,  $n_2$ , pode ser relacionado com a susceptibilidade pela relação [3]:

$$n_2^2 = 1 + \chi_1,$$

teremos como equação de onda para  $E_2$ :

$$\nabla^2 E_2 = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} [n_2^2 E_2 + \chi_2 E_1^2] \quad (VI)$$

substituindo as funções de onda (II e III) na equação de onda (VI) e levando em conta

que  $\frac{\partial^2 A_2}{\partial z^2} \ll \frac{\partial A_2}{\partial z}$  [3], temos:

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = \frac{i\chi_2(2\omega_1)A_1^2}{4cn_2} e^{i\Delta k \cdot z},$$

a amplitude  $A_2$  da onda gerada, após propagar por uma distância  $l$  através do cristal, tem o valor de:

$$A_2 = \int_0^l \frac{\partial A_2}{\partial z} dz = \frac{i\chi_2(2\omega_1)A_1^2}{4cn_2} \left[ \frac{e^{i\Delta k l} - 1}{i\Delta k} \right] \quad (VII)$$

utilizando-se da expressão geral,  $I = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu_0}} \frac{AA^*}{2}$  [3] podemos calcular a intensidade do sinal de segundo harmônico gerado, como:

$$I_2 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{\omega_1^2 \chi_2^2 l^2}{2c^2 n_1^2 n_2} I_1^2 \left[ \frac{\sin(\Delta kl / 2)}{\Delta kl / 2} \right]^2 \quad (\text{VIII})$$

onde  $\Delta k = k_2 - 2k_1$ .

Dessas relações obtemos resultados importantes a respeito do fenômeno de GSH:

- A intensidade do sinal gerado tem uma dependência quadrática com a intensidade do feixe incidente;
- A intensidade da radiação gerada tem uma dependência quadrática com o caminho óptico (ou tamanho do monocristal) seguido pela onda incidente;
- O processo de GSH é mais eficiente quando  $\Delta k \rightarrow 0$ .

### 3.3 Condição de casamento de fase (“phase-matching”)

A eficiência de conversão de um feixe laser de frequência  $\omega_1$  para  $2\omega_1$  depende dos coeficientes de susceptibilidade óptica do material e da condição de casamento de fase. Para esclarecer o conceito de casamento de fase, voltaremos a descrição de como a frequência  $\omega_2 = 2\omega_1$  é gerada.

Devido a não linearidades na resposta atômica, cada átomo desenvolve um momento de dipolo oscilante, o qual contém uma componente de frequência  $2\omega_1$ . Um átomo isolado deveria irradiar nessa frequência na forma padrão de radiação de um

dipolo, conforme a figura 3.4 (a). No entanto, qualquer amostra material contém um enorme número de dipolos atômicos, cada um oscilando com uma fase que é determinada pelo campo incidente. Se os dipolos estão em fase, o campo irradiado por cada dipolo será adicionado construtivamente em uma dada direção, levando a forma de um feixe bem definido, como ilustrado na figura 3.4 (c). O sistema atuará como um conjunto de dipolos em fase, quando uma certa condição, conhecida como condição de casamento de fase é satisfeita.

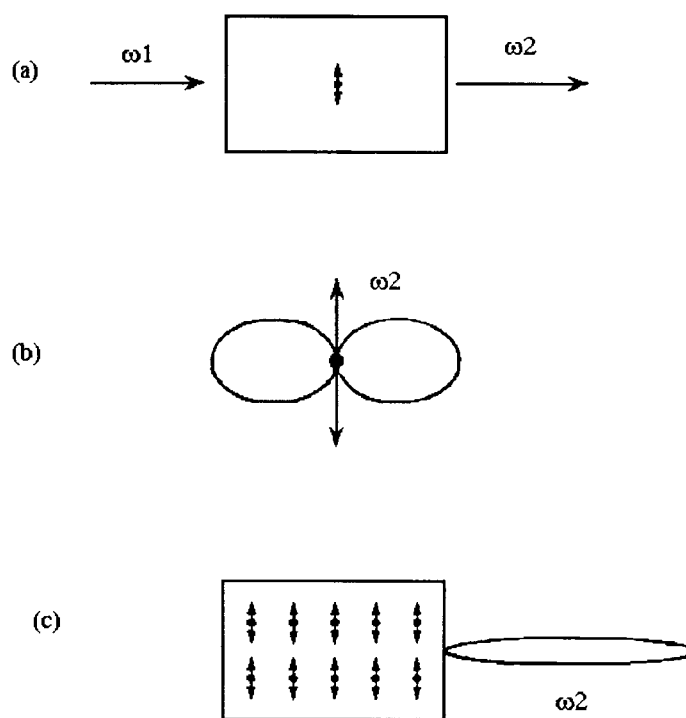


Figura 3.4: Condição de casamento de fase.

Para o caso especial  $\Delta k = 0$ , dizemos que a condição de “phase-matching” é perfeita. Nesta situação, a onda gerada mantém uma relação de fase fixa com respeito a polarização não linear e é apto a extrair energia mais eficientemente da onda incidente. Portanto, de um ponto de vista microscópico, quando a condição de casamento de fase é totalmente satisfeita, os dipolos atômicos que constituem o sistema material estão em fase, de forma que o campo emitido por cada dipolo pode somar-se coerentemente em uma única direção.

### **3.4 Medida da eficiência do sinal de Geração de Segundo Harmônico (GSH)**

A caracterização óptica não linear de uma vitro-cerâmica transparente ou semi-transparente pode ser feita de forma comparativa à um monocristal com propriedades ópticas já conhecidas, utilizando-se do método de Kurtz modificado, conforme já relatado na literatura [6, 7, 8].

O método de Kurtz convencional [9] é uma técnica experimental a qual requer o material na forma de pó sanduichado em duas laminas de vidro (porta amostras de microscópio). Por esse dispositivo passa um feixe laser (fundamental). Posteriormente são analisadas as componentes fundamental e secundária (harmônico gerado) com uma fotomultiplicadora. Essa técnica permite a classificação do material quanto a magnitude dos coeficientes da susceptibilidade não linear relativos à um padrão cristalino e a

existência ou ausência de direções de “phase-matching” para a geração de segundo harmônico.

O método de Kurtz modificado é não destrutivo, pois utiliza a amostra vitro-cerâmica, não necessariamente na forma de pó. A figura 3.5 ilustra um arranjo experimental esquematizado do sistema.

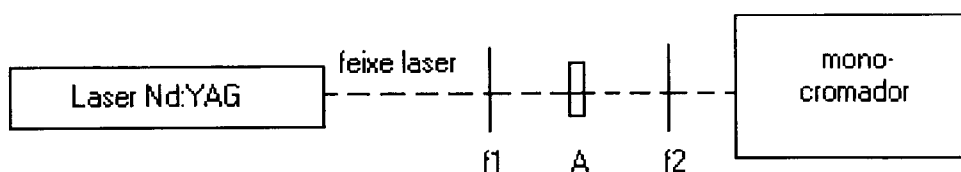


Figura 3.5: Ilustração do sistema utilizado para medir a eficiência de GSH. f1: filtro 532nm; A: amostra; f2: filtro 1064nm.

Com esse método é possível determinar a intensidade relativa do sinal de GSH gerado em materiais vitro-cerâmicos.

### 3.5 Referências bibliográficas

- [1] BOYD, R.W. *Nonlinear Optics*. San Diego: Academic Press, 1992.
- [2] HIGGINS, T.V. *Laser Focus World*. Agosto, p.67-74, 1994.
- [3] RUDDOCK, I.S. *Eur. J. Phys.* v.15, p.53-58, 1994.
- [4] FRANKEN, P.A.; HILL, A.E.; PETERS, C.W.; WEINREICH, G. *Physical Review Letters*. v.4, n.4, p.118-119, 1961.
- [5] PARAS, N.P.; DAVID, J.W. *Introduction on nonlinear effects in molecules and polymers*. England: John Wiley & Sons, 1991.
- [6] KAO, Y.H.; et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v.167, p.247-54, 1994.
- [7] LI, D.; KONG, L.; ZHANG, L.; YAO, X. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v.271, p.45-55, 2000.
- [8] TAKAHASHI, T.; BENINO, Y.; DEMITROV, V.; KOMATSU, T. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v.260, p.155-159, 1999.
- [9] KURTZ, S.K.; PERRY, T.T. *Journal Applied Physics*. v.39, n.8, p.3798-3813, 1978.



## Capítulo IV. Materiais e métodos

### 4.1 Materiais

Algumas das características dos reagentes utilizados na manufatura dos vidros oxifluoretos e borato de bário, tais como procedência, pureza, ponto de fusão e massa atômica estão mostradas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados na preparação dos vidros oxifluoretos [1]

Reagentes	Massa Atômica (g)	Ponto de Fusão (°C)	Procedência	Pureza (%)	Lote
LiF	25,94	870	Riedel-de Haën	99,5	2210D
BaF <sub>2</sub>	175,36	1280	Johnson Matthey Electronics	ultrapure	K07H
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265,82	1520	Aldrich	99,99	14826AF
LiNbO <sub>3</sub>	147,84	1153	GCCMC	99,8	
NH <sub>4</sub> F·HF	56,98	125	Nuclear	>97	96010146

GCCMC – Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos

Tabela 4.2: Reagentes utilizados na preparação dos vidros borato de bário [1]:

Reagentes	Massa Atômica	Ponto de Fusão (°C)	Procedência	Pureza	Lote
BaCO <sub>3</sub>	197,35	1740	Merck/ FO Optipur	>99,99	2437505
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,62	450	Merck/ Suprapur	99,8	1201014

Todos os reagentes utilizados, com exceção do niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ) e bifluoreto de amônio, eram importados e de razoável grau de pureza (acima de 2N). O niobato de lítio, um dos reagentes do vidro oxifluoreto, foi produzido em nossos laboratórios. Uma peça (monocristal) foi triturada até a obtenção de pó de granulação inferior a  $45\mu\text{m}$  (granulação determinada através de peneira).

O óxido de boro, por apresentar grande capacidade de absorção de água, foi previamente fundido a  $1200^\circ\text{C}$  (situação na qual a viscosidade é suficiente para verter o líquido) e rapidamente resfriado (vertido num molde). Imediatamente o óxido de boro vítreo obtido foi guardado num dissecador a vácuo contendo sílica gel, a fim de garantir um ambiente seco. Provocando o aquecimento do  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mesmo a temperaturas relativamente baixas ( $300^\circ\text{C}$ ), observamos a presença de uma grande quantidade de água (aproximadamente 35% em massa) mesmo em recipientes ainda lacrados pelo fabricante. A figura 4.1 apresenta os gráficos de análise térmica diferencial (DTA) para o óxido de boro de um recipiente recém aberto e após o tratamento de desidratação.

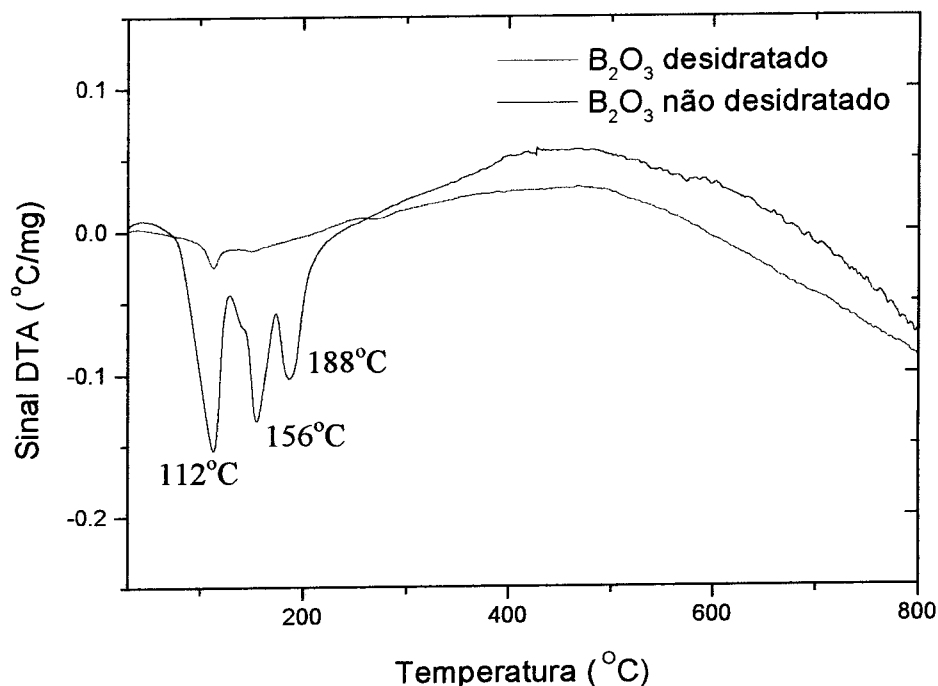


Figura 4.1. Curva de DTA para o óxido de boro desidratado e não desidratado.

O gráfico de análise térmica do óxido de boro não desidratado apresenta três picos correspondentes a fenômenos endotérmicos. O primeiro a 112°C indica a eliminação de água adsorvida. O segundo processo endotérmico (156 °C) pode ser associado à eliminação de água ligada ao B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essa porção de água seria mais fortemente ligada ao óxido de boro do que a adsorvida, no entanto ainda não teria ocorrido a reação de formação de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. A 188°C teríamos o processo de decomposição do H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> [1] formado pelo excesso de água que é absorvida pelo óxido de boro. Com o prévio tratamento de desidratação, a quantidade de água contida no óxido de boro é mínima, o que garante maior confiabilidade na composição da mistura inicial para preparação dos vidros. Os outros reagentes utilizados não apresentaram problemas tão significativos com relação à absorção de água.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Análise térmica - DTA/DSC

Análise térmica é um grupo de técnicas nas quais certas propriedades físicas de uma substância e/ou seu produto de reação são medidos como função da temperatura, enquanto este é submetido a um programa de aquecimento (ou resfriamento) controlado [2,3].

As técnicas mais utilizadas para a caracterização térmica dos materiais são DTA (análise térmica diferencial) e DSC (calorimetria de varredura diferencial).

A instrumentação da técnica de DTA consiste num forno em que são colocadas a amostra a ser estudada e um material termicamente inerte (referência). Ambos são aquecidos por um único elemento resistivo e determina-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. Esse sinal é relacionado com a temperatura do forno. As variações de temperatura da amostra são devido a reações endotérmica/exotérmica causadas por transições de fases, fusão, sublimação, vaporização, reação de desidratação, dissociação ou decomposição de material, reações de oxidação ou redução, entre outras reações químicas. De forma geral, podemos dizer que transições de fase, desidratação, redução, e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização e oxidação produzem efeitos exotérmicos.

A técnica denominada DSC consiste em aquecer (ou resfriar) amostra e referência em fornos separados com elementos resistivos individuais e controlar o fluxo de calor sobre cada um de forma que estejam sempre a mesma temperatura. Quando ocorre um fenômeno endotérmico, por exemplo, é necessário que o sistema forneça uma

quantidade maior de energia sobre a amostra para compensar o calor absorvido devido a reação. Por outro lado, durante um processo exotérmico, o sistema diminui a quantidade de energia sobre o compartimento da amostra, pois nessa condição esta libera calor. O resultado da técnica de DSC é a relação entre a diferença dos fluxos de calor fornecido à amostra e referência, e a temperatura dos fornos. A figura a seguir ilustra esquematicamente a instrumentação utilizada nos sistemas de DTA e DSC:

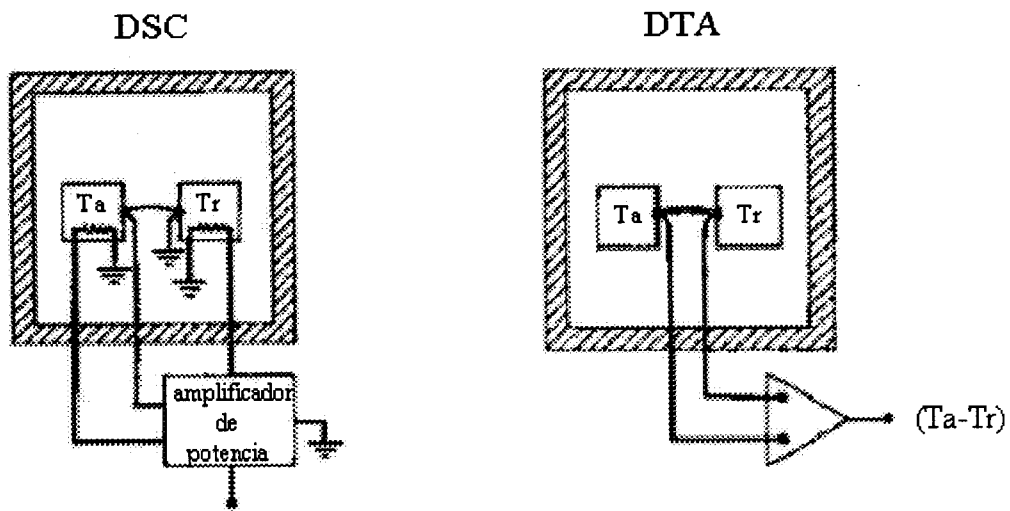


Figura 4.2: Esquema dos sistemas instrumentais de DTA e DSC.

Um resultado típico obtido de um experimento de DTA para um material vítreo é ilustrado pela figura 4.3.

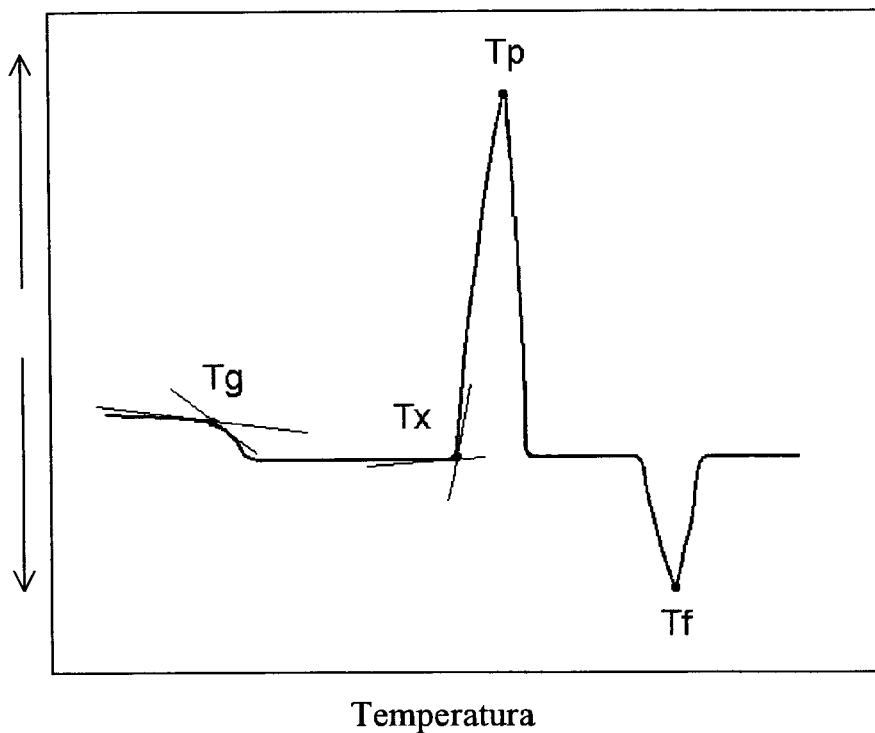


Figura 4.3: Curva típica de análise térmica de um material vítreo. Tg, Tx e Tf correspondem as temperaturas de transição vítrea, início de cristalização e pico de cristalização respectivamente.

O primeiro fenômeno térmico apresentado na figura 4.3, identificado por Tg, indica um processo de transição vítrea. O abaixamento da linha de base está associado a diferença da capacidade calorífica do material “líquido” e sólido. Na figura 4.3 indicamos como a temperatura Tg foi determinada. Posteriormente observamos um pico referente a um processo exotérmico e um vale indicando um fenômeno endotérmico. O pico exotérmico é relacionado ao processo de cristalização do material. O pico endotérmico representa a fusão desses cristais (fenômeno que apresenta absorção de energia). A área sob os picos é relacionada com a quantidade de calor trocada na correspondente reação.

DTA e DSC são técnicas de temperatura dinâmica e um grande número de fatores podem afetar os resultados das curvas experimentais, como:

- Fatores instrumentais: atmosfera do forno, tamanho e forma do forno, material do porta amostra, junção do termopar, taxa de aquecimento, velocidade de resposta do equipamento.
- Características da amostra: tamanho da partícula (pó ou volume), condutividade térmica, capacidade calorífica, densidade, dilatação ou concentração da amostra, quantidade da amostra, efeito do diluente, grau de cristalinidade.

Nesse trabalho foram utilizadas as técnicas de DTA para os vidros boratos ( $T_g$  acima de  $500^\circ\text{C}$ ) e DSC para os oxifluoretos ( $T_g$  em torno de  $300^\circ\text{C}$ ) a fim de determinar as temperaturas características (transição vítrea, início de cristalização e pico de cristalização), assim como observar a ocorrência de mais de uma fase cristalina. Em geral foram utilizadas taxas de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmosfera de nitrogênio, amostra em pedaço (volume) e como referência alumina.

#### 4.2.2 Difratomia de raios-X

A difratometria de raios-X é uma ferramenta utilizada na investigação do arranjo estrutural da matéria. Essa técnica teve início com a descoberta de Laue de que cristais difratam raios-X e a maneira como ocorre a difração revela a estrutura do cristal [5].

A técnica mais simples para se obter difração de raios-X é o método do pó. Quando uma amostra cristalina pulverizada é colocada na trajetória de um feixe de raios-X, alguns dos cristais estarão orientados de forma a satisfazer a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d$  o espaçamento interplanar,  $n$  a ordem da reflexão e  $\theta$  o ângulo de difração de Bragg.

Análises de difratometria de raios-X foram realizadas nas vitro-cerâmicas provenientes do vidro oxifluoreto utilizando-se do método de pó. Já para as vitro-cerâmicas de borato de bário, foram realizados experimentos com a amostra não triturada, incidindo o feixe na sua superfície, pois a cristalização é essencialmente superficial. Essa metodologia pode determinar uma possível orientação do filme policristalino (existência de poucos picos referentes a uma dada família de planos cristalográficos). A mesma amostra vitro-cerâmica de borato foi analisada na forma de pó a fim de determinar a existência de mais de uma fase cristalina. Esse resultado pode ser comparado com o número de picos correspondentes a cristalizações e fusões obtidos da análise térmica e as duas técnicas correlacionadas.

Os difratogramas obtidos foram analisados por comparação com a base de dados JCPDS.

#### 4.2.3 Índice de Refração

O índice de refração é definido como a razão entre as velocidades da luz no vácuo e através de um dado material:

$$n = \frac{c}{v},$$

onde  $n$  é o índice de refração,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $v$  a velocidade da luz no meio.



A medida do índice de refração dos materiais foi realizada utilizando-se o refratômetro Pulfrich, cujo princípio de funcionamento é representado na figura 4.4.

O sistema consiste essencialmente de um prisma de vidro (índice de refração  $N$ ) sobre o qual é colocado a amostra (índice de refração  $n$ ), com dois lados perpendiculares, cujo índice de refração deseja-se determinar. A luz é desviada no caminho óptico e o ângulo  $\gamma$  (ângulo crítico) é medido (conforme indicado na figura 4.4). Substituindo  $\gamma$  na equação [6]:

$$n_{\lambda} = \sqrt{N_{\lambda}^2 - \cos \gamma \sqrt{N^2 - \cos^2 \gamma}},$$

determina-se o índice de refração da amostra para um certo comprimento de onda  $\lambda$ .

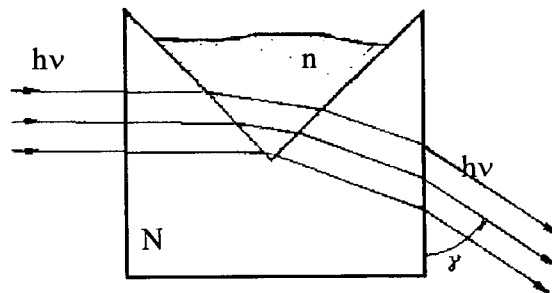


Figura 4.4: Princípio de funcionamento do refratômetro Pulfrich [6].

A importância em se determinar o índice de refração do vidro e da fase cristalina (quando possível) é que o espalhamento de luz na interface vidro-cristal é diminuído quando estes forem próximos.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma poderosa ferramenta de observação microestrutural, a qual emprega como sinal diferentes formas de energia, provenientes

da interação de um feixe eletrônico com a amostra. Essa interação pode produzir elétrons secundários, retro-espalhados, Auger e diferentes radiações eletromagnéticas.

As amostras quando preparadas para análise de MEV devem ter a superfície limpa e não danificada. São coladas no porta-amostra com tintura de prata para que tenhamos um bom contato elétrico. A amostra é seca em estufa e recoberta com uma fina camada de ouro (MEV) ou grafite (EDX) [7,8].

Foram feitas análises de MEV nas amostras vitro-cerâmicas de oxifluoretos a fim de observar sua microestrutura e determinação do tamanho dos cristalitos. As amostras foram previamente imersas numa solução de água destilada e ácido fluorídrico a fim de retirar a porção vítrea, mantendo-se a fase cristalizada. Esse tratamento é necessário em função de ocorrer cristalização do tipo volumétrica.

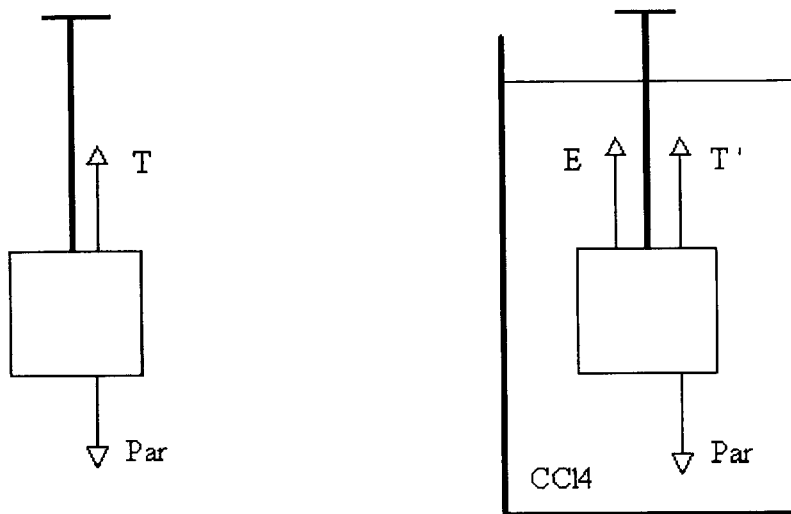
#### 4.2.5 Densidade

A densidade de uma dada substância é definida como a razão entre a massa e seu volume:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

e é expressa, no sistema CGS por  $\text{g/cm}^3$ .

As medidas da densidade dos vidros foram realizadas utilizando-se do método de Archimedes. Com uma balança de tração determinamos as massas do vidro no ar ( $m_{\text{ar}}$ ) e no  $\text{CCl}_4$  ( $m_{\text{CCl}_4}$ ), usado como líquido de imersão. A figura 4.5 ilustra o diagrama de forças nesse sistema:



$$T_{ar} = m_{ar} g$$

$$m_{ar} g = m_{CCl_4} g + \rho_{CCl_4} g V_{sol}$$

Figura. 4.5: Diagrama de força em medida de densidade. Tar, Par, T' e E representam a tração no ar, o peso da amostra no ar, a tração no CCl<sub>4</sub> e E o empuxo.

As equações de equilíbrio para as duas situações são:

$$P_{ar} = T_{ar} = m_{ar} g \quad (I)$$

$$T' + E = P_{ar} \rightarrow m_{CCl_4} g + \rho_{CCl_4} g V_{sol} = m_{ar} g \quad (II)$$

Substituindo o volume do sólido pela relação  $V_{sol} = m_{ar}/\rho_{sol}$ , equação (II),

podemos calcular a densidade do corpo por:

$$\rho_{sol} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{CCl_4}} \rho_{CCl_4},$$

sendo a densidade do CCl<sub>4</sub> em função da temperatura dada por  $\rho_{CCl_4} = 1.5940 - 1.9 \cdot 10^{-3}$

(T-20) [9].

#### 4.2.6 Transmitância

A fração de luz incidente transmitida por um meio material opticamente transparente depende das perdas devido absorção e reflexão. Para um dado comprimento de onda,  $A_\lambda + R_\lambda + T_\lambda = 1$ , onde  $A_\lambda$  é a fração absorvida,  $R_\lambda$  a fração refletida e  $T_\lambda$  a fração transmitida, utilizando-se um comprimento de onda  $\lambda$ . O processo de absorção de luz é proveniente da interação luz-matéria e pode provocar fenômenos físicos, tais como: efeitos Compton e fotoelétrico ou inerentes ao meio como transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais [10]. A taxa de absorção de luz pode ser representada em termos da equação de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

onde  $\alpha$  é chamado coeficiente de absorção óptica.

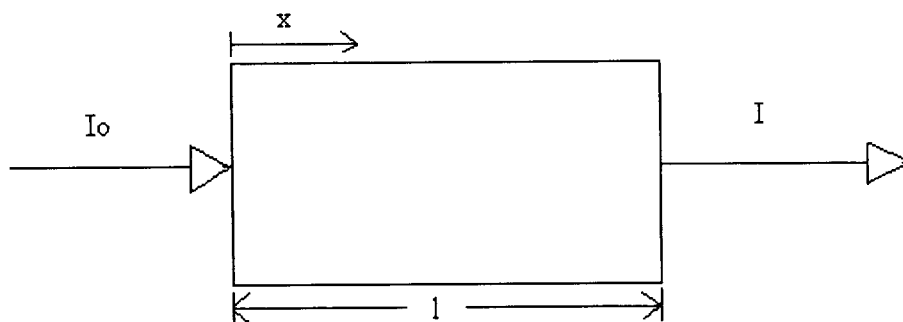


Figura 4.6: Representação do fenômeno de absorção de luz.

Em geral a técnica é utilizada para determinar a região espectral na qual os materiais são transparentes. No entanto, também pode ser utilizada em vitro-cerâmicas,

junto com modelos teóricos, para verificar a transmitância (ou transparência) em função do número e tamanho dos cristalitos. O comportamento da transmitância em função dos parâmetros das partículas espalhantes e do meio hospedeiro pode ser dada pela equação [11]:

$$T = \exp\left[-\frac{3KVx}{4r}\right] e$$

$$K = \frac{r^4 \left(\frac{n}{m} - 1\right)}{\lambda^4},$$

onde V é a fração de volume cristalizada, x o comprimento da amostra, r o raio da partícula, n e m os índices de refração da fase cristalina e matriz vítrea, respectivamente, e  $\lambda$  o comprimento de onda utilizado. Da equação acima os requisitos para transparência na região do visível são:

- O tamanho das partículas dispersantes deve ser muito menor que o comprimento de onda ( $r \ll \lambda$ ); e
- os índices de refração da matriz vítrea e fase cristalina devem ser próximos ( $n/m \approx 1$ ).

### 4.3 Referências Bibliográficas

- [1] HANDBOOK of chemistry and physics. 43.ed. London: Cambridge, 1962.
- [2] WENDLANDT, W.W. *Thermal Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [3] MACKENZIE, R.C. *Differential Thermal Analysis*. London: Academic Press, 1978.
- [4] CULLITY, B.D. *Elements of x-ray diffraction*. 2.ed. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1977.
- [5] MANUAL Refratômetro Pulfrich PR2.
- [6] GOLDSTEIN, J.I. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologist, materials scientists and geologist*. 2.ed. New York: Plenum Press, 1992.
- [7] SILVA Jr., E.M. *Microscopia eletrônica*, IFSC/USP, São Carlos, 1997. Texto apostilado.
- [8] Laboratório de Ensino. IFSC/USP, São Carlos, 1999. Texto apostilado.
- [9] ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. Oxford: Oxford Univ. Press, 1998.
- [10] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics*. 2.ed. New York: John Wiley, 1973.

## Capítulo V. Resultados

### 5.1 Preparação dos vidros de oxifluoretos e borato de bário

Os vidros de oxifluoretos e borato de bário foram preparados pelo método convencional de fusão e resfriamento. Os reagentes foram devidamente pesados, misturados e fundidos (forno elétrico) em cadinho de platina e o líquido vertido em moldes de aço inoxidável. Posteriormente, os vidros foram recozidos a 30°C abaixo da temperatura de transição vítrea (previamente determinada por análise térmica) por 4 horas e resfriados até a temperatura ambiente, a uma taxa de 1°C/min. A manufatura dos vidros de fluoretos e oxifluoretos, por tratar-se de materiais tóxicos, foi efetuada em forno elétrico numa capela de exaustão.

A lapidação foi feita com lixas e o polimento em base de cera com alumina e étileno glicol, instrumentos apropriados para polimento de materiais cerâmicos.

- **Vidros de oxifluoretos**

Foram preparadas amostras do sistema  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2.5} \cdot x\text{LiNbO}_3$  (% catiônica) como indicado na tabela 5.1. Tentamos inicialmente produzir vitro-cerâmicas de oxifluoretos pelo método de incorporação, ou seja, adicionando pó de  $\text{LiNbO}_3$  (granulação menor que  $45\mu\text{m}$ ) no vidro fundido.

Controlando-se o tempo e a temperatura de homogeneização (refino) da mistura procuramos obter uma vitro-cerâmica cuja fase cristalina fosse o niobato de lítio.

Tabela 5.1: Composição, tempo de refino e qualidade dos vidros oxifluoretos.

Nome	BaF <sub>2</sub> (mol %)	LiF (mol %)	NbO <sub>2,5</sub> (mol %)	LiNbO <sub>3</sub> (mol %)	Tempo de refino (min.)	Produto
NBL0	40	24	36	0	5	Cerâmica
NBL5	40	19	31	5	1,5	Vitro-cer.
NBL10	40	14	26	10	2	Vidro
NBL13	40	11	23	13	2	Vidro
NBL15	40	9	21	15	2	Vidro
NBL16	40	8	20	16	3	Vidro
NBL17	40	7	19	17	5	Vidro
NBL18	40	6	18	18	6	Vidro
NBL19	40	5	17	19	11	Vitro-cer.
NBL20	40	4	16	20	11	Vitro-cer.

A mistura dos reagentes apresentava-se líquida, transparente e incolor a 700°C (com exceção da amostra NBL0, fundido de cor branca). A temperatura de 850°C adicionamos o pó de LiNbO<sub>3</sub>. O tempo mínimo de refino necessário para a obtenção de um material vítreo, para cada composição, também está apresentado na tabela 5.1. Durante o refino, o cadinho com o fundido era agitado.

Os vidros oxifluoretos foram moldados em dimensões típicas de 15 x 15 x 3 mm. Foram transparentes e de coloração amarelada dependendo da quantidade de LiNbO<sub>3</sub>. A figura 5.1 ilustra alguns dos vidros oxifluoretos produzidos. Podemos observar boa transparência das composições NBL10, 13, 15, 16, 17, 18, sendo que essas quatro



últimas têm pontos de cristalização. As amostras denominadas NBL19 e NBL20 apresentaram elevadas frações cristalinas.

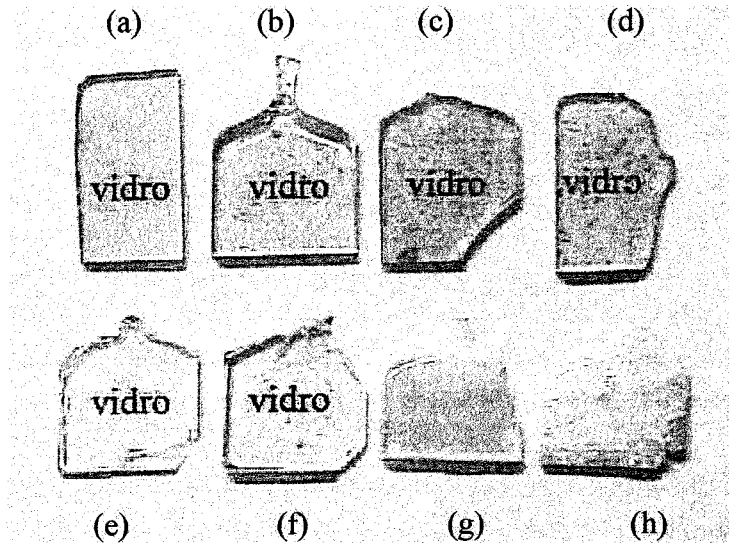


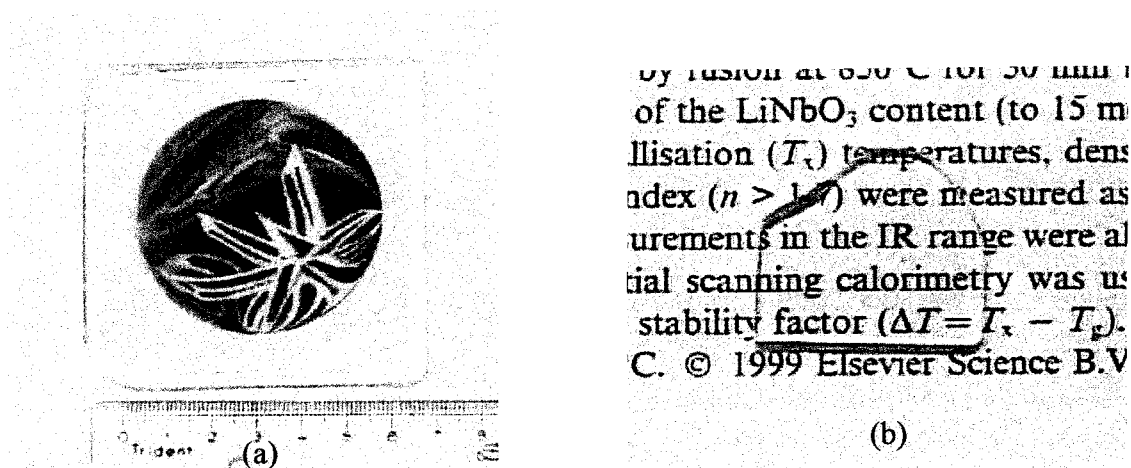
Figura 5.1: Vidros de oxifluoretos: (a) NBL10; (b) NBL13; (c) NBL15; (d) NBL16; (e) NBL17; (f) NBL18; (g) NBL19; (h) NBL20.

- **Vidros de borato de bário**

As temperaturas de fusão e refino dos vidros de borato bário usadas foram de 900°C a 1100°C e de 1100°C a 1250°C, respectivamente, dependendo da quantidade de óxido de boro contida na mistura. As temperaturas de refino foram escolhidas de forma que o fundido apresentasse a viscosidade necessária para que fosse vertido (análise visual). A tabela 5.2 apresenta as composições sintetizadas do sistema  $B_2O_3$ -BaO e algumas de suas características.

Tabela 5.2: Composições dos vidros óxidos de borato de bário

Nome	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%mol)	BaO (%mol)	Temp. de fusão (°C)	Temp. de refino (°C)	Tempo de refino (min.)	Produto
BBO50	50	50	1100	1250	30	Cerâmica
BBO55	55	45	1000	1150	30	Vitro- cerâmica
BBO57	57	43	900	1150	40	Vidro
BBO60	60	40	900	1150	20	Vidro
BBO68	68	32	900	1100	20	Vidro

Figura 5.2: Vidros borato de bário: (a) 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 40BaO, (b) 57B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 43BaO.

As composições BBO60 e BBO57 foram escolhidas para a obtenção das vitro-cerâmicas a serem estudadas devido sua boa transparência óptica, não possuir partículas espalhadoras de luz ou inomogeneidades e razoável estabilidade térmica. Foi possível preparar amostras de grandes dimensões (70 x 70 x 6mm e 15 x 15 x 3mm, BBO60 e BBO57 respectivamente) conforme ilustrado na figura 5.2 e de composição próxima à fase cristalina que se desejava obter ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). As amostras obtidas foram transparentes e incolor.

Durante a manufatura dos vidros de borato de bário, observamos um fenômeno que pode ser associado a separação de fase, já mencionado em alguns trabalhos sobre sistemas vítreos do tipo borato [1, 2, 3]. O fundido mantido a temperatura de refino tinha em sua superfície uma “nuvem” de algo aparentemente ainda sólido, que desaparecia quando resfriado. Esse fenômeno, objeto de recentes estudos dos sistemas bário-boro e chumbo-boro [4], trata-se de um assunto que deve receber mais atenção e fica como sugestão para trabalhos futuros.

## 5.2 Análise térmica

Todas as amostras vítreas foram submetidas a análise térmica de DSC (vidros oxifluoretos) ou DTA (vidros óxidos), para determinarmos a evolução das temperaturas características em função da composição. As medidas foram realizadas em amostra tipo pedaço, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio, utilizando-se de um equipamento da marca TA Instruments DSC 2090 e DTA 1600.

- **Vidros Oxifluoretos**

A tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos em análises de DSC para o sistema  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2.5} \cdot x\text{LiNbO}_3$ .  $\Delta T$  é definido como a estabilidade térmica frente a devitrificação, obtida da relação  $\Delta T = T_x - T_g$ . A precisão do instrumento de medida utilizado é  $\pm 2$  °C.  $T_{f1}$  e  $T_{f2}$  são os pontos de fusão.

Tabela 5.3: Temperaturas características dos vidros oxifluoretos (taxa de aquecimento: 10 °C/min.)

Nome	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	$\Delta T$ (°C)	Tf1 (°C)	Tf2 (°C)
NBL10	263	355	368	92	553	573
NBL13	271	354	365	83	560	578
NBL15	277	365	375	88	563	578
NBL16	272	367	377	95	557	583
NBL17	281	388	402	107	556	589
NBL18	271	380	399	109	559	590

Os resultados apresentados na tabela 5.3 foram obtidos a partir das curvas de DTA. Algumas são ilustradas na figura 5.3.

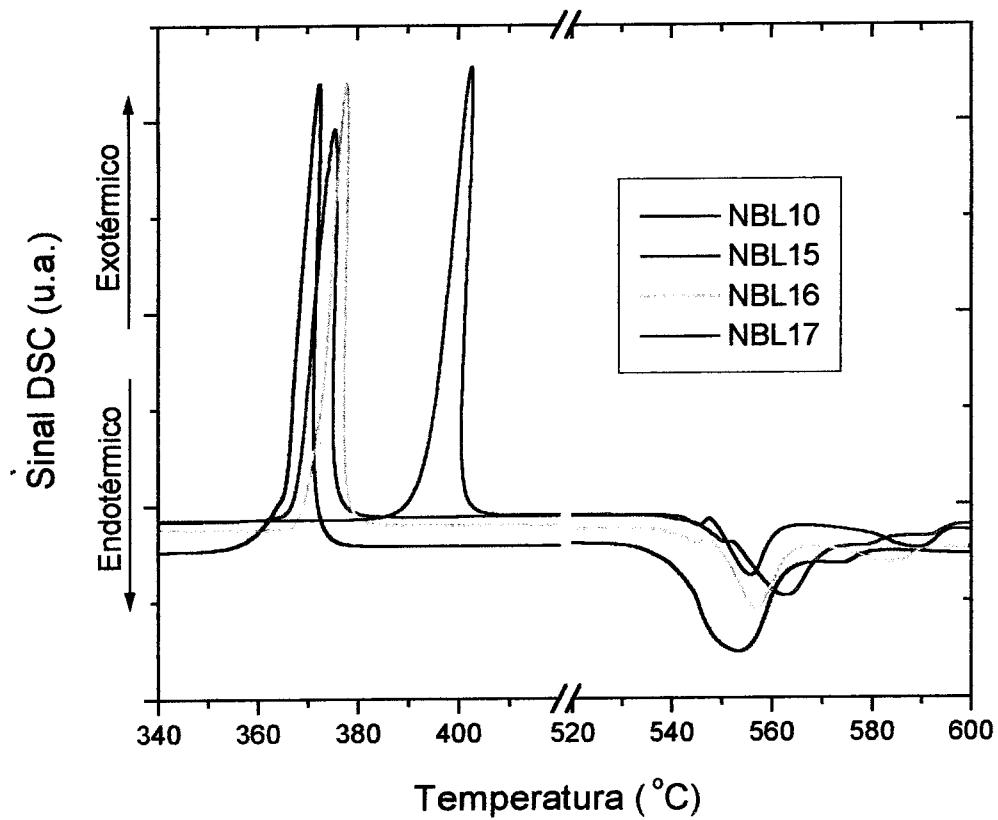


Figura 5.3 Comportamento das curvas de DSC em função da composição dos vidros oxifluoretos.

De forma geral podemos considerar que a substituição do fluoreto de lítio e do óxido de nióbio pelo niobato de lítio levou ao aumento das temperaturas características dos vidros oxifluoretos. A temperatura de transição vítrea, com exceção das amostras NBL16 e NBL18, sofreu elevação com o aumento da quantidade de  $\text{LiNbO}_3$  adicionado. No entanto, devemos considerar que outros fatores, como a taxa de resfriamento utilizada na preparação dos vidros, também afetam os valores da transição vítrea. As temperaturas correspondentes ao início e pico de cristalização sofreram elevação até um valor máximo apresentado por NBL18.

Para algumas composições, a curva de DSC indica a existência de pelo menos dois picos endotérmicos correspondentes a fusões de diferentes fases cristalinas. Essa informação pôde ser confirmada utilizando-se taxas de aquecimento menores, o que levou a deconvolução dos picos de cristalização e fusão, como indicado na figura 5.4.

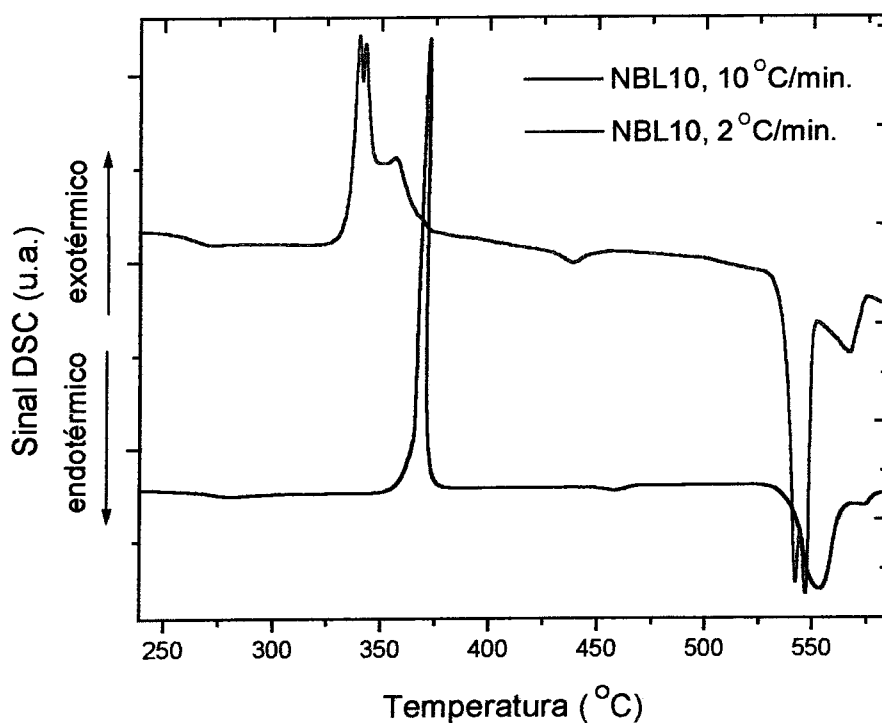


Figura 5.4: Análise térmica da amostra NBL10 para duas taxas de aquecimento diferentes. Deconvolução dos picos de cristalização e de fusão.

A curva obtida quando utilizada taxa de aquecimento de 10°C/min indica um pico relacionado a cristalização e dois vales correspondentes a fusões. O gráfico cuja análise utilizou taxa de 2°C/min mostra a deconvolução do pico de cristalização em três, e os respectivos vales correspondentes a essas fusões. Portanto, deve ocorrer a cristalização de pelo menos três fases diferentes.

- **Vidros borato de bário**

As temperaturas características dos vidros BBO57 e BBO60 são apresentados na tabela 5.4. Foram utilizados como condições da análise: taxa de aquecimento de 5°C/min, amostra em pedaço e atmosfera de nitrogênio.

Tabela 5.4: Resultados da análise térmica dos vidros borato de bário

Nome	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔT (°C)
BBO57	570	671	685	904	101
BBO60	580	692	704	900	112

Foram preparadas várias amostras das composições BBO60 e BBO57, com boa reprodutibilidade e sem alterações das temperaturas características.

A figura 5.5 ilustra a curva de DTA do vidro BBO60, de onde foram retirados os dados para a tabela 5.4.

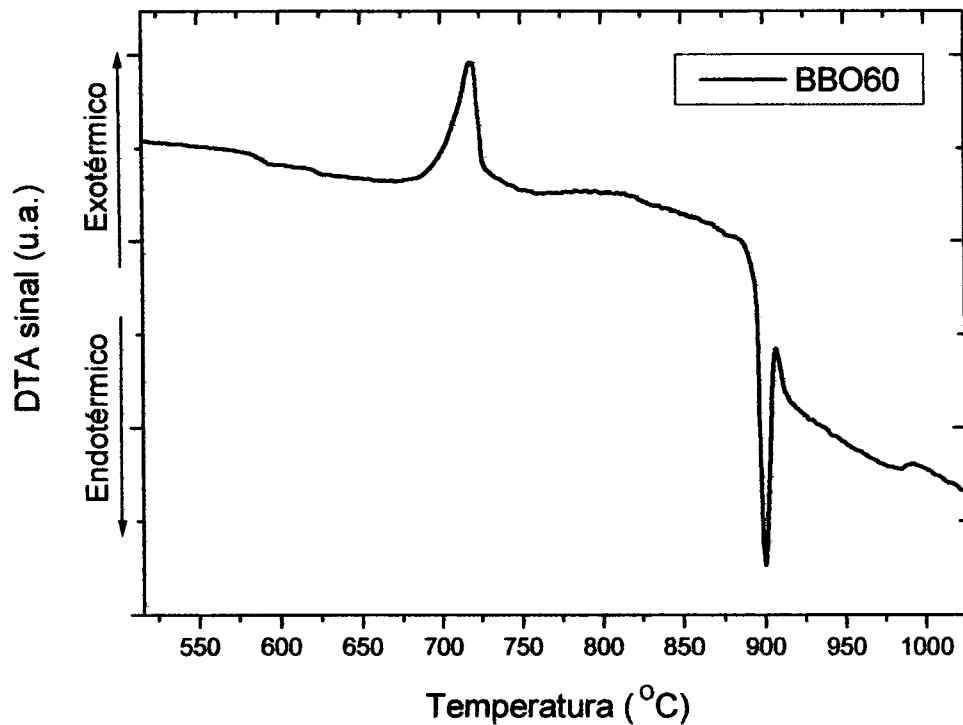


Figura 5.5: Análise térmica do vidro borato de bário BBO60.

Pode ser observado um pico exotérmico de baixa intensidade a uma temperatura próxima de 1000°C. Temos sugerido que esse sinal indica um processo de separação de fases líquido-líquido.

Utilizando como taxa de aquecimento 1°C/min. para a análise térmica dos vidros boratos, observamos a deconvolução do pico de cristalização para a amostra BBO57, conforme ilustrado na figura 5.6.

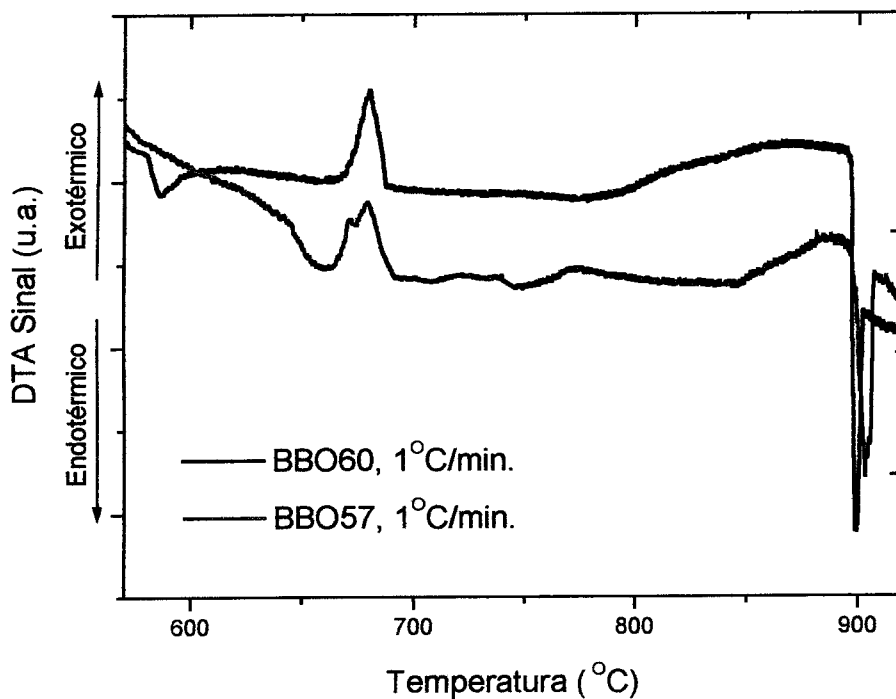


Figura 5.6: Análise térmica dos vidros BBO60 e BBO57 utilizando-se taxas de aquecimento de 1°C/min.. Deconvolução do pico de cristalização da amostra BBO57.

Portanto, um tratamento térmico do vidro BBO57 a temperatura próxima de 700°C ( $T_p$ ) pode levar a cristalização de pelo menos duas fases distintas.



A partir dos resultados obtidos para as temperaturas características dos vidros NBL10, BBO60 e BBO57, escolhemos as condições nas quais essas amostras deveriam ser tratadas termicamente. Para a obtenção de vitro-cerâmica transparente ou semitransparente, a cristalização deve ser parcial, portanto o tratamento térmico deve ser feito a uma temperatura entre os fenômenos de transição vítrea ( $T_g$ ) e início de cristalização ( $T_x$ ). Foram escolhidas as temperaturas de 290°C e 630°C para os vidros oxifluoreto e borato respectivamente. Outro importante resultado obtido pelas análises térmicas é o número de picos correspondentes a diferentes cristalizações. Esse resultado pode ajudar na identificação das fases apresentadas por difratometria de raios-X.

### **5.3 Preparação das vitro-cerâmicas de oxifluoretos e borato de bário**

- **Vitro-cerâmica de oxifluoretos**

Para a obtenção de vitro-cerâmica foram realizados tratamentos térmicos das amostras vítreas de oxifluoretos a temperaturas ligeiramente acima das respectivas transições vítreas. Controlamos temperatura e tempo de tratamento térmico para otimizar o processo de “ceramização”, controlar a fração cristalizada e melhorar a qualidade óptica das vitro-cerâmicas resultantes. Foi escolhido o vidro de composição NBL10 para a preparação da vitro-cerâmica de oxifluoretos, pois apresentou a melhor reprodutibilidade. Este foi tratado termicamente a 290°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) por 12, 24, 36 e 50 horas. As vitro-cerâmicas apresentaram-se homogêneas, semitransparentes e contendo cristais da ordem de algumas centenas de nanômetros, segundo análise de microscopia

eletrônica de varredura (figura 5.16 – capítulo 5). Observamos tratar-se de um mecanismo de cristalização do tipo volumétrico.

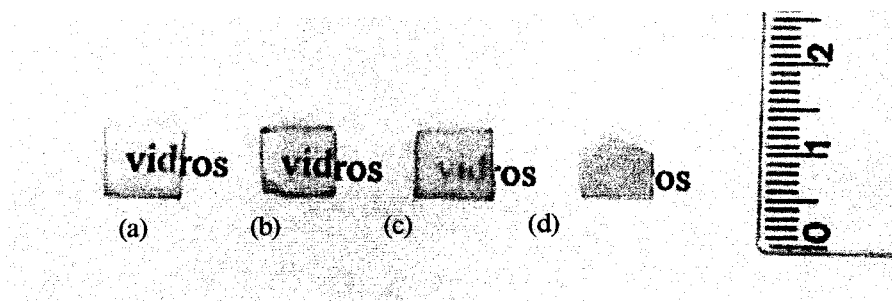


Figura 5.7: Vitro-cerâmicas de oxifluoretos NBL10 obtidas pelo tratamento térmico a 290°C por: (a) 12h, (b) 24h, (c) 36h, (d) 50h.

Na figura 5.7 apresentamos as vitro-cerâmicas de oxifluoretos obtidas do vidro NBL10. É bastante evidente o aumento na fração cristalizada em função do incremento no tempo de tratamento térmico.

- **Vitro-cerâmica de borato de bário**

O vidro óxido BBO60 foi devitrificado a 630°C e 640°C ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) por tempos de 40 h e 50 horas, respectivamente, e o vidro de composição BBO57 foi tratado a 610°C, 620° e 630°C por tempos de 57, 24 e 60 horas. As duas composições apresentaram mecanismo de cristalização do tipo superficial.

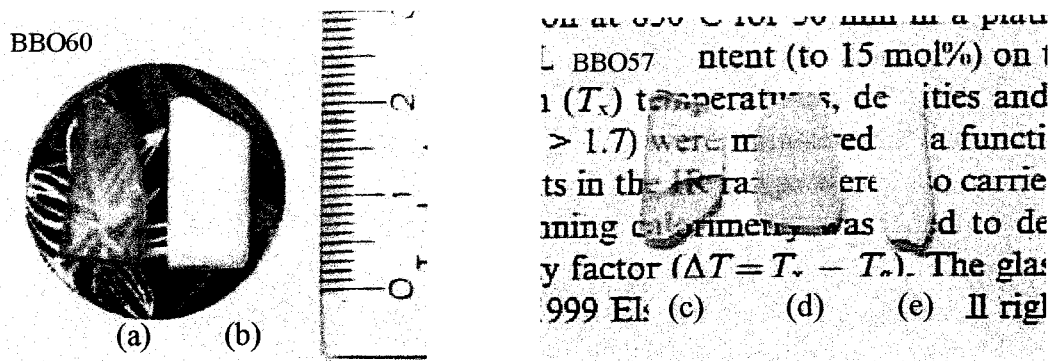


Figura 5.8: Vitro-cerâmicas de borato de bário.

- (a) VC9; BBO60; semitransparente; T = 630°C; t = 40h.
- (b) VC10; BBO60; opaco; T = 640°C; t = 50h.
- (c) VC6; BBO57; semitransparente; T = 610°C; t = 57h.
- (d) VC7; BBO57; translúcido; T = 620°C; t = 24h.
- (e) VC8. BBO57; opaco; T = 630°C; t = 60h.

A tabela 5.5 denomina as vitro-cerâmicas preparadas, com seus respectivos vidros precursores, condições de preparação e características ópticas.

Tabela 5.5: Resumo das características e condições para obtenção das vitro-cerâmicas

Nome	Vidro precursor	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Característica
VC1	NBL10	290	12	Transparente
VC2	NBL10	290	24	Transparente
VC3	NBL10	290	36	Semi-transp.
VC4	NBL10	290	50	Translúcida
VC5	NBL10	370	1.5	Opaca
VC6	BBO57	610	57	Semi-transp.
VC7	BBO57	620	24	Semi-transp.
VC8	BBO57	630	60	Opaca
VC9	BBO60	630	40	Semi-transp.
VC10	BBO60	640	50	opaca

## 5.4 Densidade

As medidas de densidade foram obtidas utilizando-se do método de Arquimedes com uma balança de tração (ver capítulo III). Determinamos as densidades dos vidros imersos em tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

- **Vidros oxifluoretos**

Os resultados para as densidades dos vidros oxifluoretos estão resumidos na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Densidades dos vidros oxifluoretos:

Nome	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) $\pm 0,02\text{g/cm}^3$
NBL10	4,53
NBL13	4,52
NBL15	4,50
NBL16	4,52
NBL17	4,52
NBL18	4,52
NBL19	4,55
NBL20	4,55

Os valores para a densidade dos vidros oxifluoretos mantiveram-se constante em função da variação da composição, em torno de  $4,52 \pm 0,02 \text{g/cm}^3$ . Isso pode ser compreendido pois a variação da composição acontece apenas pela substituição de flúor por oxigênio, para o reagente LiF, num intervalo de  $10 < x < 20$  mol% no sistema  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2,5} \cdot x\text{LiNbO}_3$ .

- **Vidros borato de bário**

Os resultados para as densidades dos vidros borato de bário estão resumidos na tabela 5.7.

Tabela 5.7: Densidade dos vidros borato de bário.

Nome	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) ± 0,02g/cm <sup>3</sup>
BBO57	3,85
BBO60	3,75

O valor da densidade para o cristal  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é de 3,85g/cm<sup>3</sup> [5]. Os resultados da densidade dos vidros são similares ao do material cristalino. Para um vidro de composição 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 50BaO mol% a densidade relatada na literatura foi de 3,9g/cm<sup>3</sup> [5].

### 5.5 Índice de refração

As medidas do índice de refração foram obtidas utilizando-se do equipamento Pulfrich Refractometer PR2, o qual possibilita que a medida seja feita para vários comprimentos de onda. Para a realização dessa medida foi necessário preparar a amostra com duas faces perpendiculares ( $\pm 3'$ ) e polidas.

- **Vidros oxifluoreto**

Os resultados obtidos para os índices de refração dos vidros oxifluoretos são apresentados na tabela 5.8. Verificamos um ligeiro aumento do índice de refração em função do aumento do teor de niobato de lítio.

Tabela 5.8: Índices de refração dos vidros oxifluoretos

	$\lambda$ (nm)	NBL10	NBL13	NBL15	NBL16	NBL17	NBL18
Hg h	404,7	1,669	1,669	1,674	....	1,683	....
Hg g	435,8	1,654	1,654	1,659	1,667	1,668	1,679
H <sub>2</sub> F *	486,1	1,645	1,646	....	....	....	....
Hg e	546,1	1,636	1,637	1,642	1,649	1,650	1,658
He d	587,6	1,632	1,633	1,637	1,645	1,645	1,654
H <sub>2</sub> C	656,3	1,627	1,628	1,633	1,640	1,643	1,649

Obs. Desvio experimental:  $\pm 0.001$

Os resultados apresentados na tabela 5.8 estão graficados na figura 5.9, evidenciando a variação do índice de refração em função do comprimento de onda. Para

a amostra NBL10 fizemos um ajuste do tipo Cauchy [6]:  $n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}$ . Os

coeficientes A e B obtidos foram:  $A = 1,600 \pm 0,003$  e  $B = 10670 \pm 715 \text{ nm}^2$ .

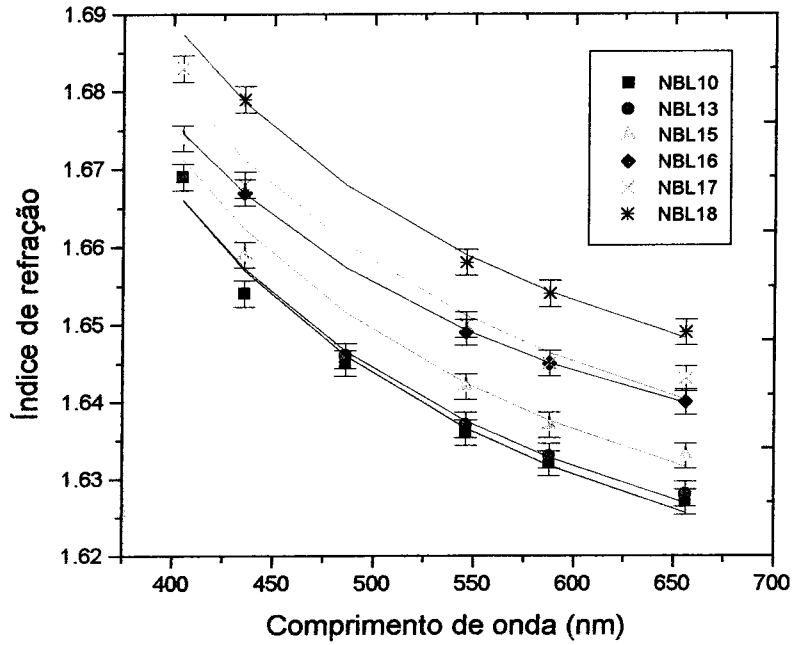


Figura 5.9: Comportamento do índice de refração dos vidros de oxifluoretos em função da composição e do comprimento de onda.

Como era esperado, quanto maior o comprimento de onda da luz, menor o índice de refração do meio. Se a fase cristalina da vitro-cerâmica obtida do vidro NBL10 fosse  $\text{LiNbO}_3$ , poderíamos esperar grande espalhamento em função da grande diferença entre os índices de refração da matriz vítrea ( $n \approx 1,6$ ) e dos cristalitos ( $n_{\text{LiNbO}_3} \approx 2,2$ ), ou seja,  $\Delta n \approx 0,6$ .

- **Vidros borato de bário**

Os resultados para os índices de refração dos vidros borato de bário em função do comprimento de onda estão apresentados na tabela 5.9.

Tabela 5.9: Índices de refração dos vidros borato de bário

$\lambda$ (nm)	435,8	486,1	546,1	587,6	656,3
BBO57	1,658	.....	1,648	1,645	1,641
BBO60	1,645	.....	1,640	1,637	1,634

Obs. Desvio experimental:  $\pm 0,001$

Os valores dos índices de refração dos vidros borato de bário, assim como um ajuste do tipo Cauchy estão representados graficamente na figura 5.10.

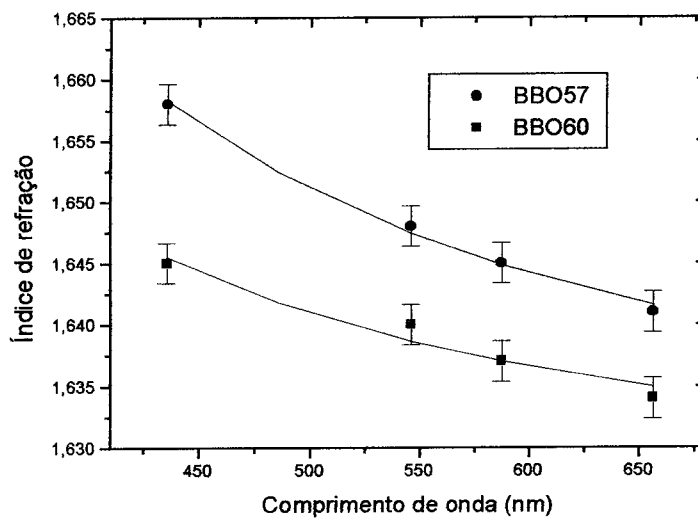


Figura 5.10: Comportamento do índice de refração dos vidros borato de bário em função do comprimento de onda.

Os coeficientes para o ajuste de Cauchy foram:  $A = 1,628 \pm 0,001$  e  $B = 4633 \pm 280 \text{ nm}^2$  para o vidro BBO 57 e  $A = 1,626 \pm 0,002$  e  $B = 3590 \pm 552 \text{ nm}^2$  para o vidro BBO60. Na literatura [7] encontramos relatado a dispersão do um vidro de composição  $80\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{BaO}$ , para a região do infravermelho do espectro eletromagnético (de  $1\mu\text{m}$  a  $5\mu\text{m}$ ) e os coeficientes  $A = 1,549$  e  $B = 3874 \text{ nm}^2$  foram encontrados.



O índice de refração obtido para os vidros de borato de bário pode ser comparado ao relatado na literatura para um vidro de composição  $50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{BaO}$  [5] cujo valor é de 1,59, para  $\lambda = 532\text{nm}$ . Sendo os índices de refração do  $\beta$ -BBO monocristal:  $n_e = 1,555$  e  $n_o = 1,675$  ( $\lambda = 532\text{nm}$ ) [8], pode-se esperar pouco espalhamento na superfície vidro/cristal.

## 5.6 Difração de raios-X

O instrumento utilizado para essa caracterização foi um Rigaku Rotaflex – RU 200B, Goniômetro horizontal, metodologia de step scan com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 3 segundos.

- **Vidros de oxifluoretos**

A análise de difratometria de raios-X dos vidros de oxifluoretos foi feita utilizando-se o método de pó, pois o mecanismo de cristalização desse vidro é do tipo volumétrico. Foram feitas análises de raios-X dos vidros tratados a  $290^\circ\text{C}$  por 12, 36 e 50 horas e a  $370^\circ\text{C}$  por 1,5 horas (temperatura do pico de cristalização). A figura 5.11 ilustra os difratogramas de raios-X obtidos.

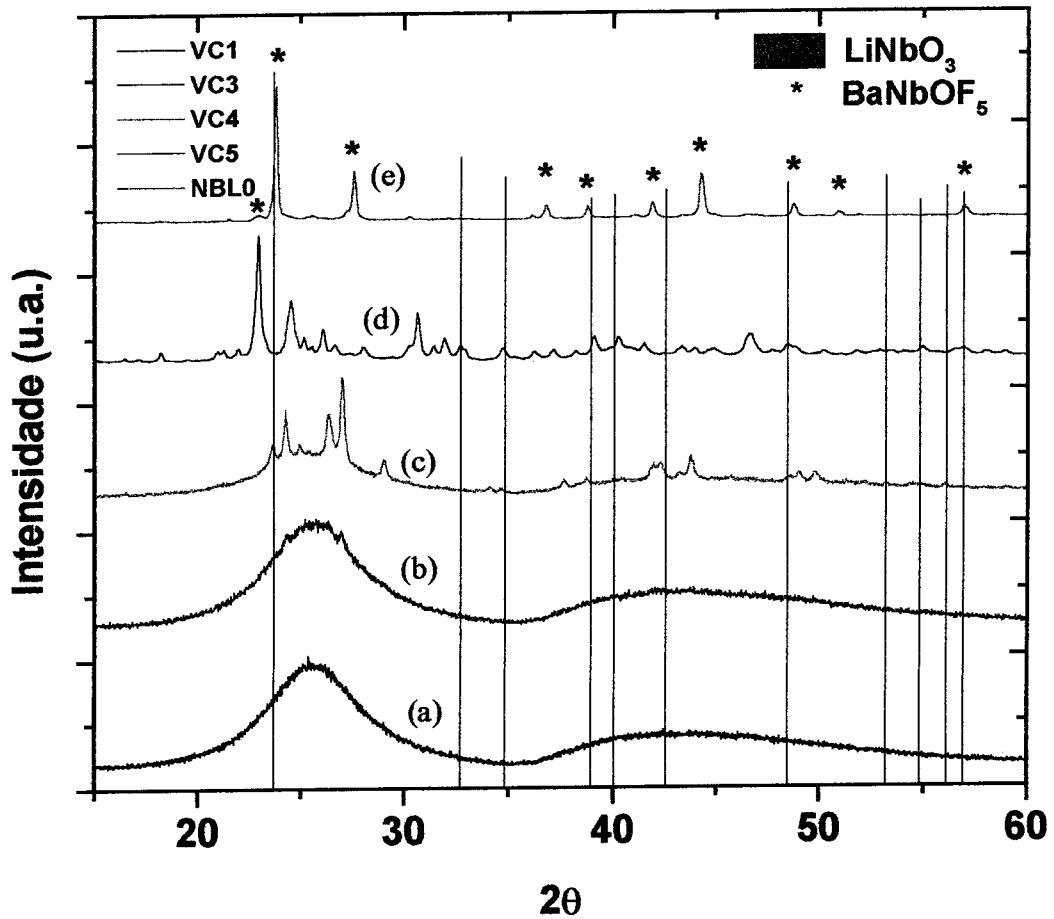


Figura 5.11: Difratomogramas de raios-X da vitro-cerâmica NBL10 tratadas termicamente a 290°C por (a) 12 h (VC1), (b) 36 h (VC3), (c) 50 h (VC4), (d) a 370°C por 1,5 h (VC5) e (e) NBL0. As linhas de difração de raios-X do  $\text{LiNbO}_3$  foram colocadas na figura para comparação.

Na figura 5.11 (a) temos o padrão de difração de raios-X da vitro-cerâmica NBL10 tratada termicamente a 290°C por 12 horas. Apesar de pulverizada, como a amostra tem baixa fração cristalizada, não foi possível verificar o sinal de difração correspondente as fases cristalinas. O mesmo acontece para a amostra tratada a 290°C por 36 horas (b), são observadas apenas as bandas correspondentes a fase amorfa. As figuras (c) e (d) ilustram os difratogramas da amostra NBL10 tratada termicamente a

290°C por 50 horas e 370°C por 1,5 horas respectivamente. Em ambas podemos ver os picos correspondentes a difração dos raios-X em estrutura cristalina, no entanto, os diferentes programas de tratamento térmico resultam em vitro-cerâmicas contendo fases distintas. A figura 5.11 (e) representa o difratograma de raios-X da cerâmica NBL0, obtida durante a tentativa de preparação do vidro de mesma composição. Devido a pequena estabilidade frente a devitrificação, foi obtido uma amostra de elevada fração cristalina (quebradiça e não transparente ou opaca), composta essencialmente pela fase BaNbOF<sub>5</sub>. As amostras VC4, obtida pela cristalização de NBL10 e NBL0, apesar de possuírem composições similares, apresentaram fases cristalinas distintas.

Não foi possível fazer a identificação das fases cristalinas dessas vitro-cerâmicas. De qualquer forma, verificamos que não ocorreu a cristalização de LiNbO<sub>3</sub>, fase cristalina ferroelétrica, de principal interesse. Na busca de qual foi a fase cristalizada (ou quais) no vidro NBL10, efetuamos uma comparação do difratograma de raios-X obtido com os catalogados na base de dados do JCPDS, envolvendo os elementos Nb, Ba, Li, O e F. Não conseguimos indexar o difratograma obtido usando dessas informações. Desse modo, um estudo mais detalhado da fase cristalina que obtivemos é uma sugestão para futuros trabalhos.

- **Vidro borato de bário**

Por apresentar mecanismo de cristalização superficial, as análises de difratometria de raios-X das vitro-cerâmicas de borato de bário foram realizadas na superfície de amostras parcialmente cristalizadas e em vitro-cerâmica de elevada fração cristalina pulverizada. A figura 5.12 ilustra difratogramas de raios-X de vitro-cerâmicas do vidro BBO57.

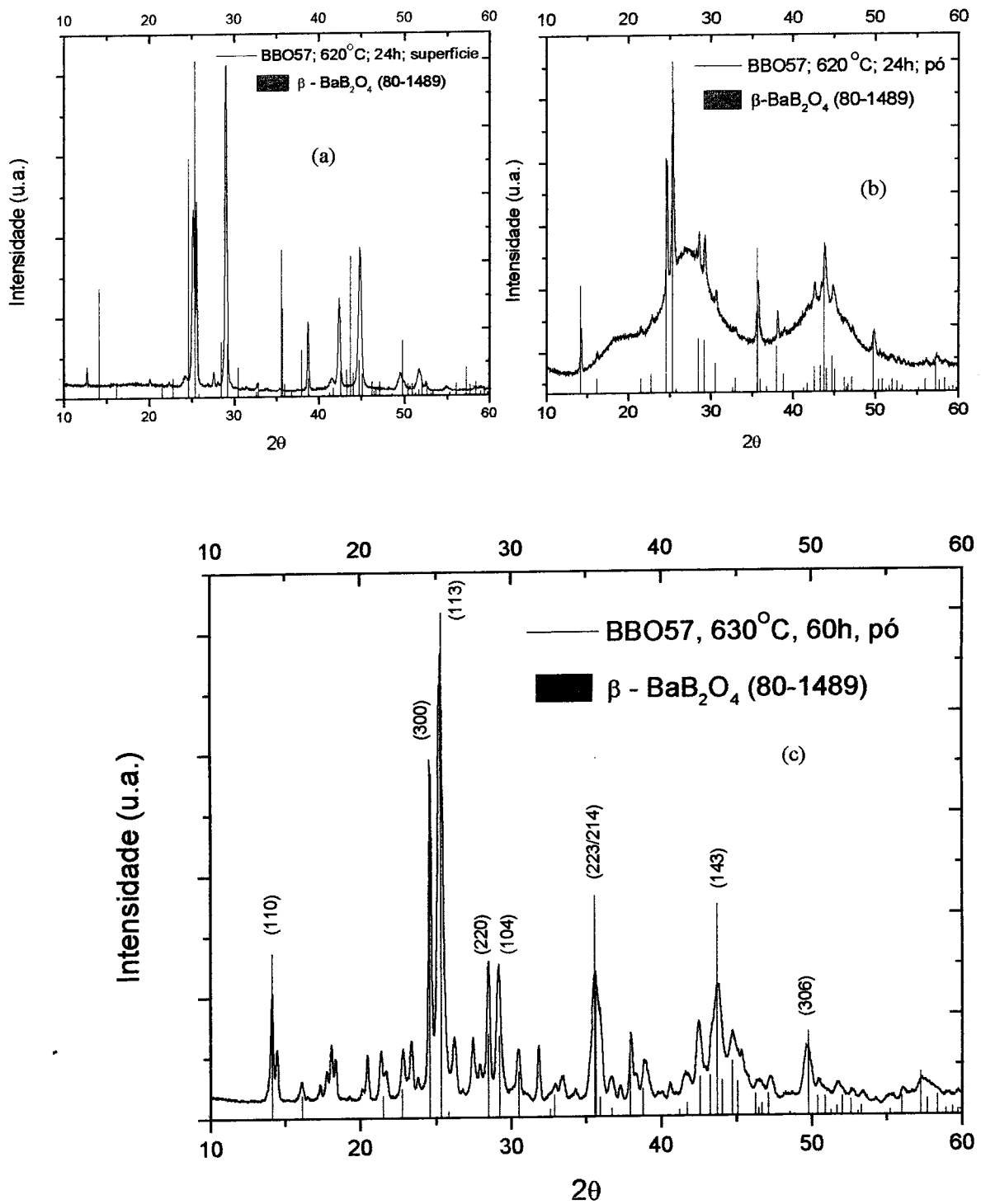


Figura 5.12: Difratogramas de raios-X das vitro-cerâmicas de borato de bário (BBO57). (a) 620°C, 24h, superfície; (b) 620°C, 24h, pó e (c) 630°C, 60h, pó.

A figura 5.12 (a) ilustra o difratograma de raios-X da superfície da vitro-cerâmica VC7 não triturada. Esse difratograma sugere uma orientação preferencial da película cristalina superficial composta de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, combinada a fases do tipo HBO (H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, HBO<sub>2</sub>, B(OH)<sub>3</sub>) e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para confirmar a presença da fase  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a vitro-cerâmica VC7 foi triturada e o padrão de difração de raios-X obtido, utilizando-se a técnica de pó, está apresentado na figura 5.12 (b). Observamos o padrão de raios-X da fase  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> combinada a uma elevada fração amorfa. Como será apresentado na seção 5.9, as vitro-cerâmicas VC6, VC7 e VC8 apresentaram propriedades de GSH, fenômeno que devem ser atribuído a presença da fase  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A figura 5.12 (c) ilustra o difratograma de raios-X da vitro-cerâmica VC8 pulverizada. Neste caso é verificada a presença predominante da fase  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A figura 5.13 apresenta os difratogramas de raios-X das vitro-cerâmicas obtidas do vidro BBO60.

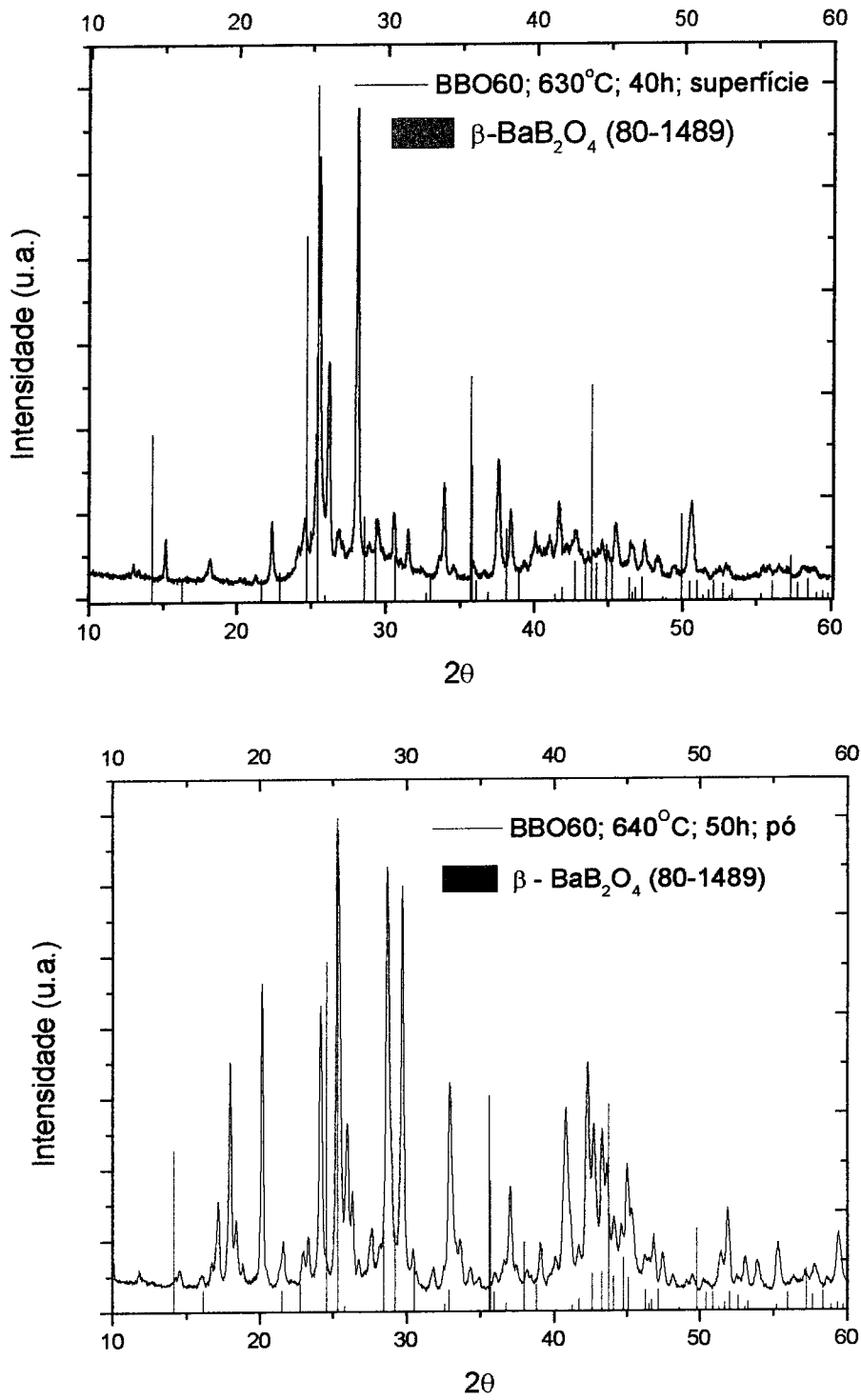


Figura 5.13. Difratoformas de raios-X das vitro-cerâmicas de borato de bário (BBO60). (a) 630°C, 40h, superfície; (b) 640°C, 50h, pó.

Assim, temos que o vidro de composição  $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO}$  (BBO60), quando tratado termicamente a  $640^\circ\text{C}$  por 50 horas, não apresenta a formação da fase  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ .

De qualquer forma, preparamos vitro-cerâmica contendo cristais de  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  pelo tratamento térmico do vidro BBO57. Verificamos que uma pequena variação na composição (BBO57 a BBO60) leva a vitro-cerâmicas contendo fases cristalinas distintas.

### **5.7 Transmitância infravermelho – visível**

Foram realizadas análises de transmitância no espectro visível e infravermelho para o vidro e vitro-cerâmicas de oxifluoretos (NBL10). Comparando os resultados obtidos para a transmissão óptica das vitro-cerâmicas com o modelo teórico apresentado em 4.2.6, temos um indicativo da evolução do tamanho dos cristais e da fração de volume cristalina em função do tempo de tratamento térmico. Nessas análises ópticas, utilizamos um espectrofotômetro Cary-17 de duplo feixe cujo intervalo espectral é de 190 a 2500nm e um Nicolet 850 FTIR de 1.7 a 25  $\mu\text{m}$ .

A figura 5.14 ilustra os dados obtidos para a transmissão do vidro e vitro-cerâmicas NBL10 na região espectral do infravermelho próximo (2 a 6.5 $\mu\text{m}$ ):

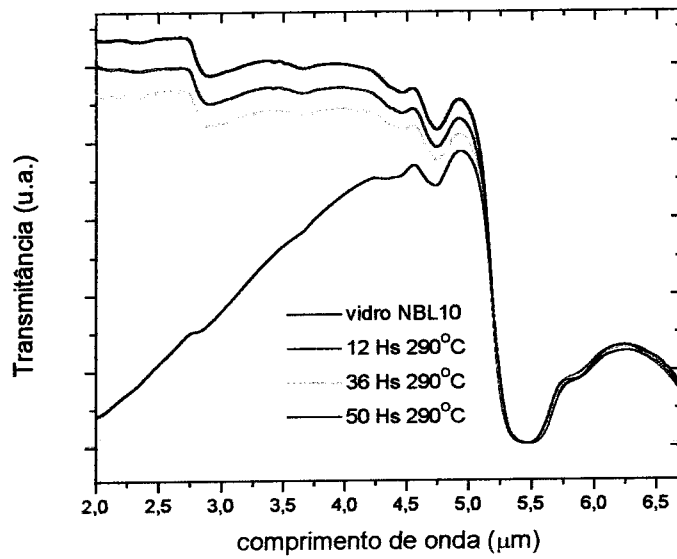


Figura 5.14: Espectro de transmissão infravermelho do vidro e vitro-cerâmicas NBL10.

A figura 5.15 ilustra o espectro de transmissão medido na região visível - infravermelho do espectro para o vidro e vitro-cerâmicas NBL10 e suas respectivas simulações (equações I e II do capítulo 4)

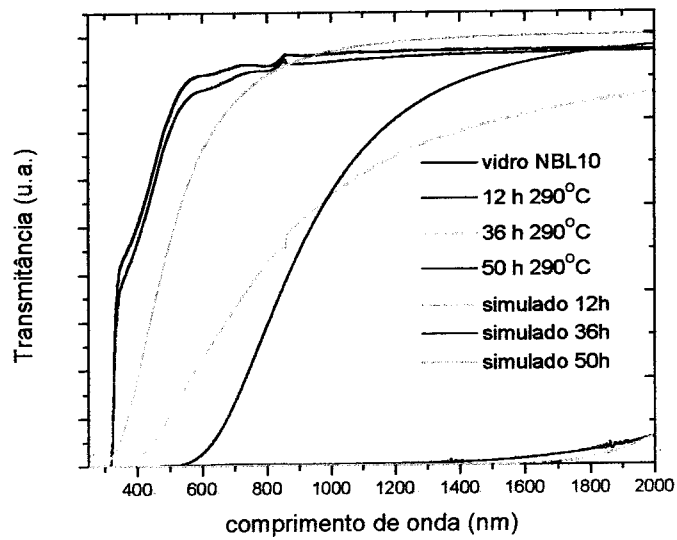


Figura 5.15: Espectro de transmissão visível – infravermelho do vidro e vitro-cerâmicas NBL10.



O gráfico ilustrado na figura 5.15 apresenta as simulações do comportamento da transmissão das vitro-cerâmicas segundo o modelo de Kingery et. al [9] já discutido no capítulo 4. São assumidos  $n_{\text{vidro}} = 1,62$ ;  $n_{\text{cristal}} = 2,28$  e  $x = 3,25\text{mm}$  para os índices de refração do vidro e do cristal e a espessura da amostra, respectivamente. Os valores estimados para as outras variáveis do modelo, que são a fração de volume e diâmetro das partículas, estão indicados na tabela 5.

Tabela 5.10: Fração de volume e raio das partículas de acordo com o modelo de Kingery et al [9].

	r (nm)	V
Simulado12h	200	0,006
Simulado36h	300	0,02
Simulado50h	800	0,10

Assim temos estimado os valores para a dimensão das partículas e a fração de volume cristalizado pela aproximação das curvas obtidas pelo modelo teórico às experimentais. Com esse resultado temos uma idéia do comportamento do tamanho dos cristalitos e da fração de volume cristalino em função do tempo de tratamento térmico. Esse resultado pode ser utilizado de forma complementar às análise de difração de raios-X das vitro-cerâmicas de oxifluoretos ilustradas na figura 5.11. As vitro-cerâmicas VC1 e VC3, as quais tem o comportamento da transmissão representado por “simulado12h” e “simulado36h” respectivamente, não apresentaram um padrão de difração em função da baixa fração cristalina (0,6% para VC1 e 2% para VC3), como apresentado na tabela 5.

Já a vitro-cerâmica VC4, de fração cristalina 10%, apresentou um difratograma bem definido.

### **5.8 Microscopias óptica e eletrônica**

As técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura foram utilizadas com o objetivo de observar a microestrutura das vitro-cerâmicas preparadas. Determinamos a espessura do filme cristalino no caso da vitro-cerâmica de borato de bário.

- **Vitro-cerâmica de oxifluoretos**

Utilizamos um microscópio óptico (Olympus) com iluminação por transmissão e/ou reflexão, polarizadores e vários níveis de aumento. No entanto, não foi possível observarmos a microestrutura das vitro-cerâmicas de oxifluoretos, pois as partículas foram de tamanho muito reduzido.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a amostra foi imersa numa solução de água e ácido fluorídrico (10% vol.), a fim de revelar os cristalitos. A superfície foi limpa e recoberta com carbono. A micrografia obtida é ilustrada na figura 5.16.

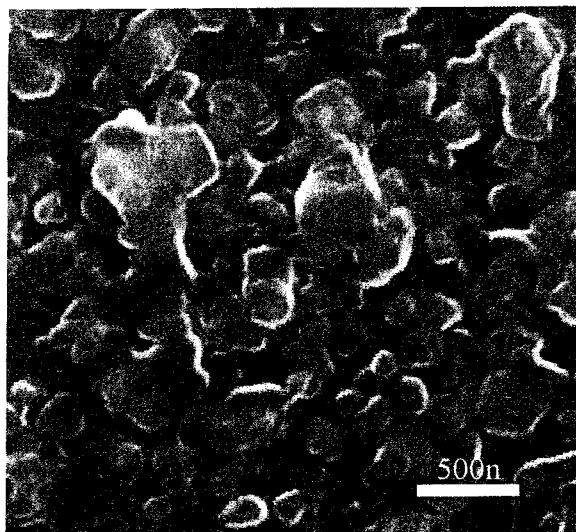


Figura 5.16 Microestrutura da vitro-cerâmica VC3 (NBL10, 290°C, 36hs).

A micrografia mostra que a vitro-cerâmica NBL10 tratada termicamente a 290°C por 36 horas (VC3) possui partículas de diferentes tamanhos, desde 100nm até 500nm, sendo que as maiores podem ser aglomerados de vários cristalitos pequenos. Assim podemos considerar o valor obtido por “simulado36h” e apresentado na tabela 5 (300nm), como um valor médio do diâmetro dos cristalitos.

- **Vitro-cerâmica de borato de bário**

A figura 5.16 ilustra a microestrutura do filme policristalino da vitro-cerâmica de borato de bário obtida por microscopia óptica.

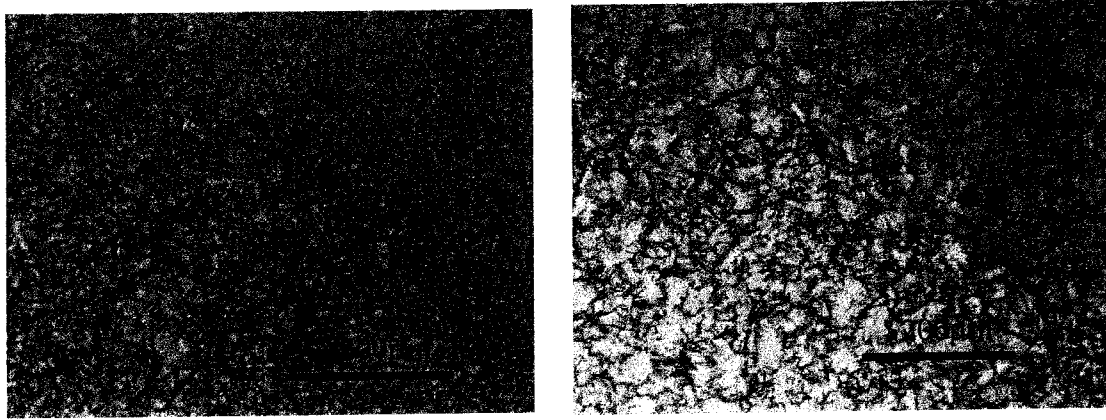


Figura 5.17: microestrutura das vitro-cerâmicas de borato de bário (a) VC6 e (b) VC7.

Como a “ceramização” resultou num aglomerado de microcristais, não fica claro o contorno de grãos ou o formato (morfologia) dos cristalitos.

A figura 5.18 ilustra a espessura dos filmes superficiais das vitro-cerâmicas VC6 e VC7, analisadas por microscopia óptica.

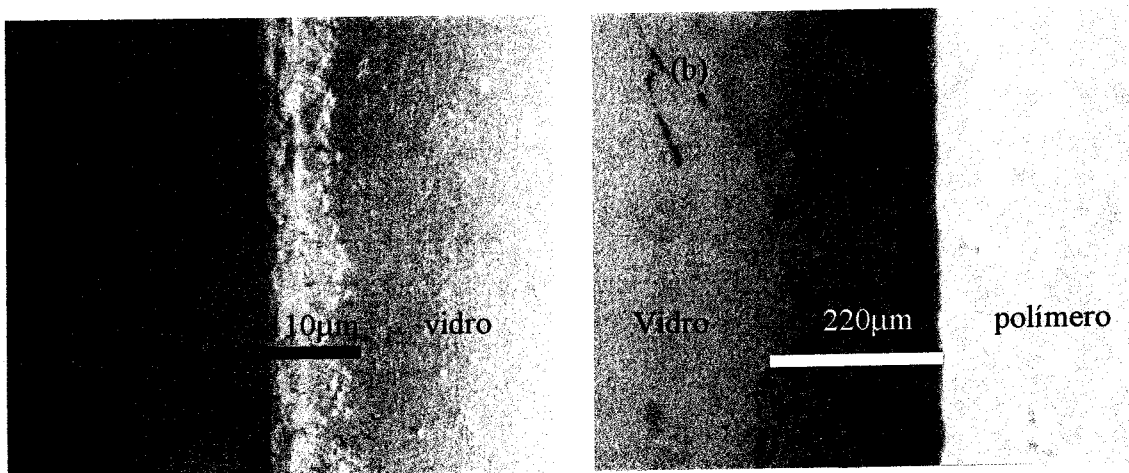


Figura 5.18: Filmes policristalino das vitro-cerâmicas de borato de bário (a) VC6 e (b) VC7.

Para obter o perfil do filme, a amostra foi totalmente envolta por uma resina polimérica e uma das faces laterais polida. As vitro-cerâmicas VC6 e VC7 apresentaram

camadas superficiais policristalinas de  $110\mu\text{m}$  e  $220\mu\text{m}$  de espessura respectivamente. A conseqüente diminuição da transparência em função da espessura do filme cristalino pode ser verificada na figura 5.8 (c) e (d).

### 5.9 Geração de Segundo Harmônico

O fenômeno de geração de segundo harmônico (GSH) foi analisado utilizando-se de um sistema chamado método de Kurtz modificado [5, 10, 11] para o qual é utilizado amostras tipo pó. A montagem experimental é esquematizada na figura 5.18 e consiste de um laser Nd:YAG ( $\lambda = 1064\text{nm}$ , 2W de potência), filtros, um monocromador com detector acoplado e saída para microcomputador para aquisição de dados.

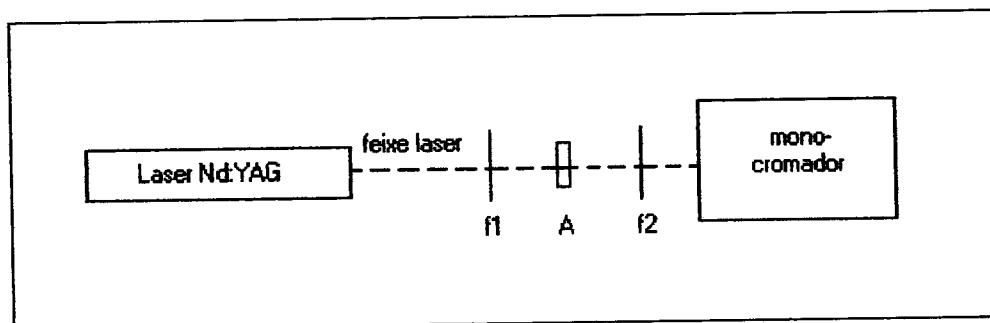


Figura 5.19: Representação esquemática para análise do sinal de GSH. f1: filtro 532nm; A: amostra; f2: filtro 1064nm.

O feixe laser de 1064nm de comprimento de onda (fundamental), incide na amostra analisada. Se essa amostra possuir propriedades de GSH, então ela vai dobrar a

freqüência de parte da radiação incidente gerando uma componente secundária, que será analisada pelo monocromador.

A figura 5.20 ilustra o resultado da análise de GSH das vitro-cerâmicas de borato de bário VC6 e VC7 para diferentes níveis de potencia nominal do laser Nd:YAG.

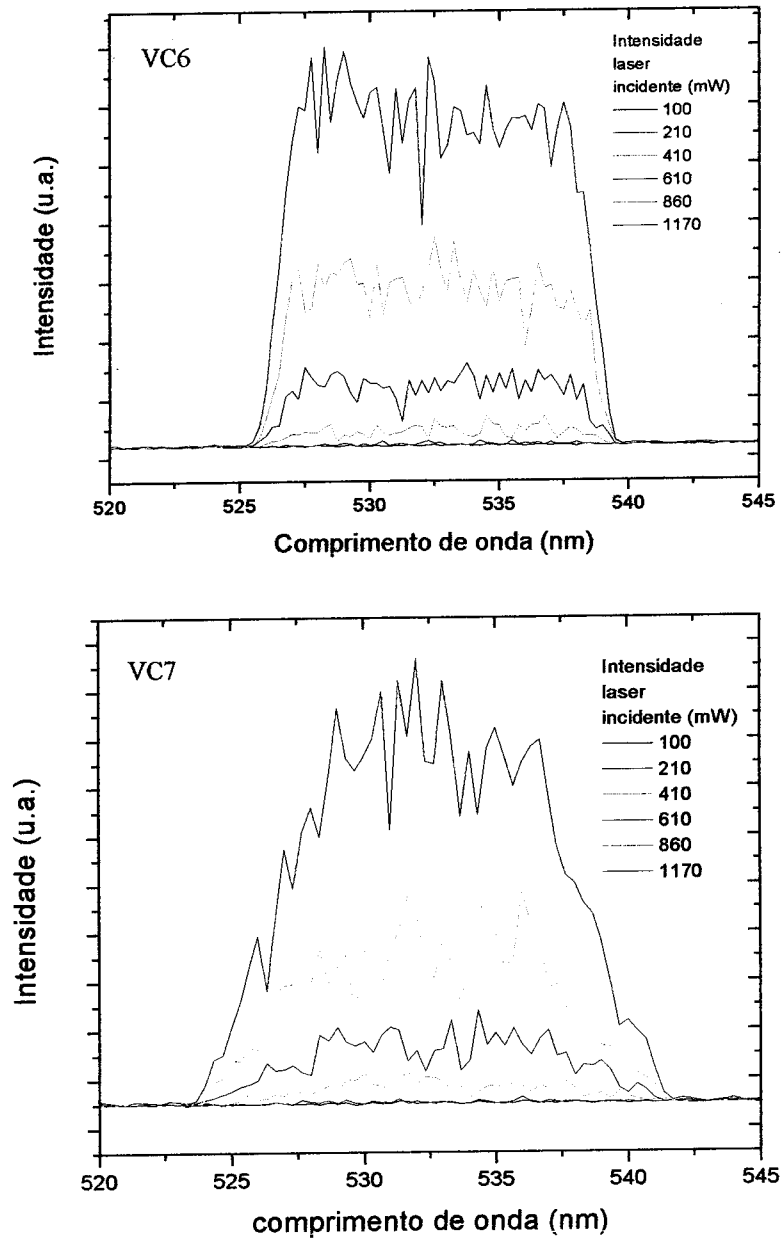
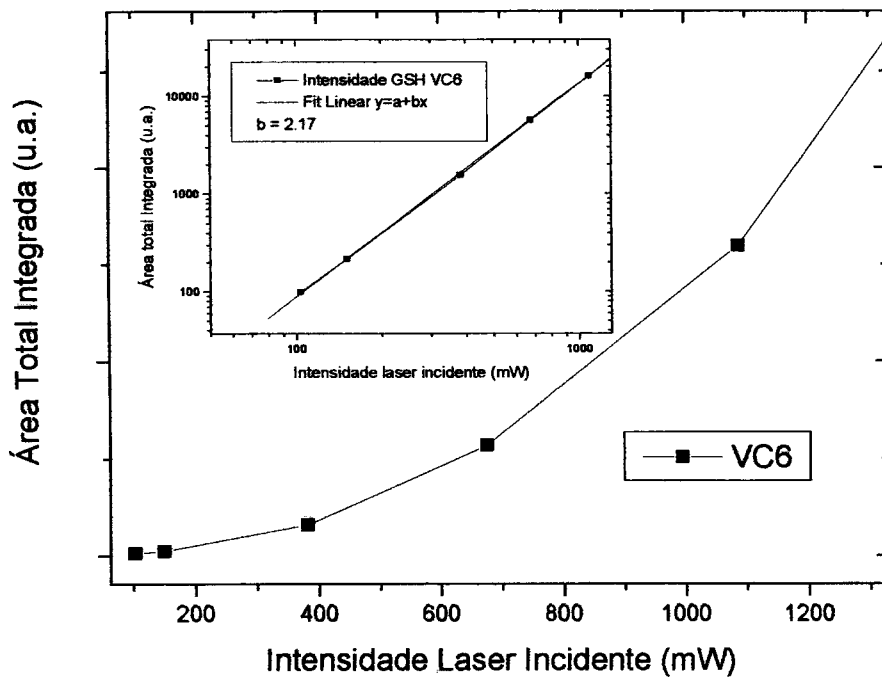


Figura 5.20. Análise do sinal de GSH das vitro-cerâmicas VC6 e VC7.

A figura 5.20 mostra que o sinal observado é centrado, ou seja, é mais intenso para o comprimento de onda de 532nm e tem um intervalo espectral de  $\pm 10\text{nm}$  (de 522 à 542nm). Calculando a área total sob cada curva, em função da intensidade do feixe laser incidente, temos que a luminosidade do sinal gerado tem uma dependência quadrática com a intensidade da radiação laser incidente. Esse resultado é ilustrado na figura 5.21.



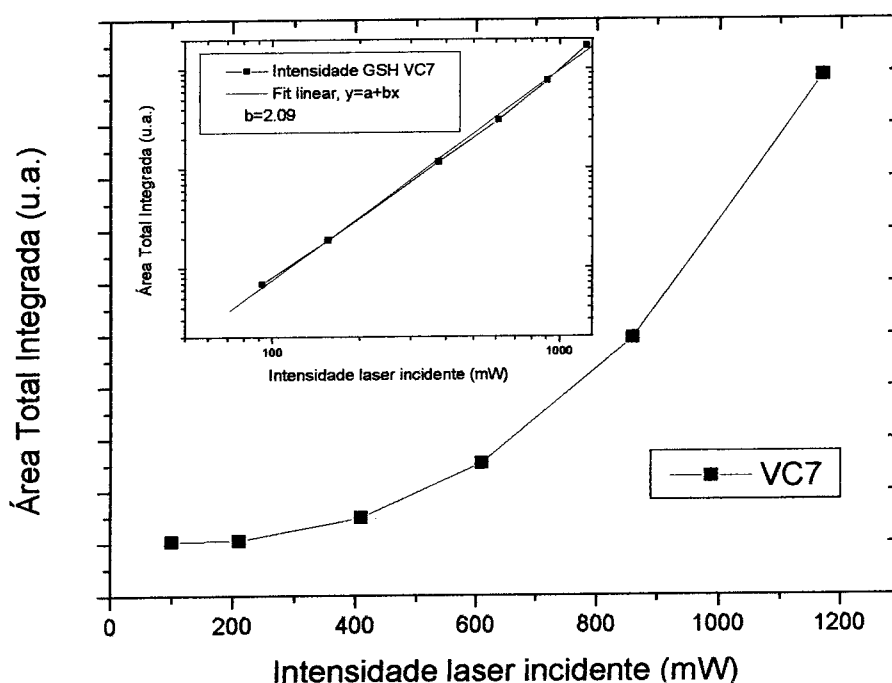


Figura 5.21: Comportamento da luminosidade de GSH em função da intensidade da radiação laser incidente. VC6 e VC7.

O comportamento quadrático da intensidade do harmônico gerado em função da intensidade da radiação fundamental já foi discutido e demonstrado pela equação VIII do capítulo 3.

Outro importante resultado é a comparação da eficiência de GSH das vitro-cerâmicas preparadas com um padrão. Para essa análise utilizamos como padrão uma lâmina de  $\text{LiNbO}_3$  monocristalino, cortada na direção do eixo Z e de 1.6mm de espessura. Para a determinação do sinal de GSH apresentada na figura 5.20 foram utilizadas diferentes condições experimentais (como por exemplo a abertura da fenda do monocromador), devido as diferentes transparências das amostras para evitar a saturação do detector. Para uma análise comparativa da eficiência de GSH das vitro-cerâmicas



VC6, VC7 com o padrão  $\text{LiNbO}_3$ , devemos manter fixa uma certa montagem experimental (abertura das fendas da rede de difração e da detetor, potência do laser, etc). O resultado é ilustrado na figura 5.22.

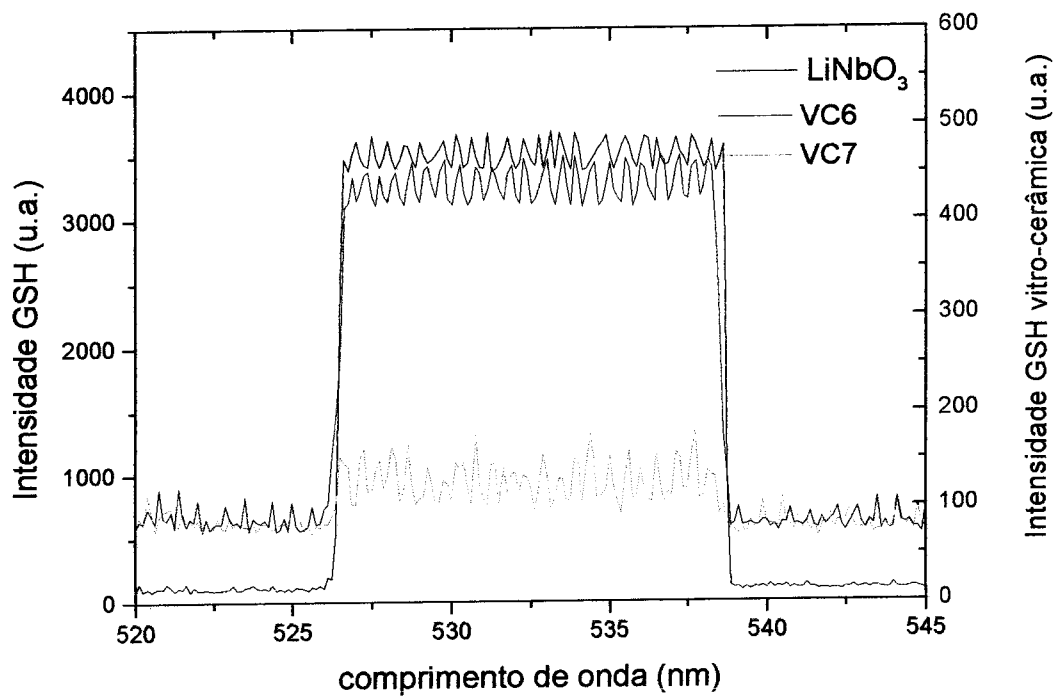


Figura 5.22: Comparação dos sinais de GSH de VC6, VC7 e da lâmina de  $\text{LiNbO}_3$ .

A intensidade do sinal de GSH de VC6 é da ordem de 1/8 comparado à lâmina de LNB. Apesar de VC6 apresentar uma camada cristalina mais fina ( $110\mu\text{m}$ ), comparado a VC7, o sinal correspondente ao harmônico gerado nessa amostra é mais intenso. Isso pode ser ocasionado por perdas devido a um maior espalhamento em VC7. Se utilizássemos outra metodologia, como por exemplo, uma esfera de integração, provavelmente o resultado para a eficiência de GSH seria diferente. As vitro-cerâmicas

de oxifluoreto assim como as obtidas do vidro BBO60 (VC9 e VC10) não apresentaram GSH.

Para garantir que o fenômeno observado no presente trabalho não tem origem na região amorfa, realizamos a análise do método de Kurtz também nas amostras vítreas e verificamos a não existência do processo de geração de segundo harmônico. Isso porque alguns relatos na literatura [12, 13, 14, 15] afirmam ter observado GSH em fibras ópticas do tipo comercial (silício dopadas com germânio), ou seja, meio com simetria de inversão. Tem sido sugerido que esse fenômeno seria provocado pela existência de quadrupólos elétricos devido a alta densidade de radiação utilizada, ou então a interface núcleo-casca deveria ser considerada como um meio sem simetria de inversão.

Também na literatura temos encontrado como sugestão para a origem do sinal de GSH de uma vitro-cerâmica como proveniente da região de tensão vizinha aos cristalitos [16]. Fato que não deve ser considerado, pois as vitro-cerâmicas de oxifluoretos e provenientes do vidro BBO60 não apresentaram GSH. E finalmente, todas as vitro-cerâmicas foram obtidas por tratamento térmico e após esse processamento de cristalização, as amostras eram resfriadas numa taxa de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , de forma que é possível um bom relaxamento das regiões de tensão, descartando essa possível origem de fenômenos ópticos não lineares.

### 5.10 Referências bibliográficas:

- [1] LEVIN, E.M; H.F. McMURDIE, H.F. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* v.42, p.131-?, 1949.
- [2] INOUE, S.; et al. *Phys. Chem. Glasses.* v.38, p.197-200, 1997.
- [3] INOUE, S.; et al. *J. Non-Cryst. Solids.* v.247, p.1-8, 1999.
- [4] INOUE, S.; et al. *J. Mater. Res.* v.10, n.6, p.1561-1564, 1995.
- [5] YU-HUA Kao, et al. *J. Non-Cryst. Solids.* v.167, p.247-54, 1994.
- [6] ALONSO, M.; FINN, E.; ET AL. *Física - um curso universitário.* Edgard Blucher, v.1, p.408, 1972.
- [7] MITO, T; Fujino, S; et al. *J. Non-Cryst. Solids.* v.210, p.155-162, 1997.
- [8] Catálogo da Fujian Castech Crystals, empresa produtora de monocristais de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- [9] KINGERY, W.D; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics.* 2.Ed. New York: John Wiley, 1973.
- [10] KURTZ, S.K; PERRY, T.T *Journal Applied Physics.* v.39, n.8, p.3798-3813, 1968.
- [11] LI, D; et al. *Journal of Non-Crystalline Solids.* v.271, p.45-55, 2000.
- [12] ÖSTERBERG, U; MARGULIS, W. *Optics Letters.* v.11, n.8, p.516-518, 1986.
- [13] MYERS, R.A ; MUKHERJEE, N. BRUECK, S.R.J. *Optics Letters.* v.16, n.22, p.1732-1734, 1991.
- [14] SASAKI, Y; OHMORI, Y. *Appl. Phys. Lett.* v.39, n.6, p.466-468, 1981.
- [15] FUJII, Y; B.S. KAWASAKI, B.S. *Optics Letters.* v.5, n.2, p.48-50, 1980.
- [16] NARAZAKI, A.; TANAKA, K.; HIRAO, K. *J. Mater. Res.* v.14, n.9, p.3640-3646, 1999.

## Capítulo VI: Conclusão

Preparamos e caracterizamos amostras vítreas dos sistemas de oxifluoretos -  $40\text{BaF}_2 \cdot (24-x)\text{LiF} \cdot (36-x)\text{NbO}_{2.5} \cdot x\text{LiNbO}_3$  e borato de bário -  $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$ , as quais foram utilizadas como precursores para a obtenção de vitro-cerâmicas e o estudo do mecanismo da cristalização. As vitro-cerâmicas obtidas a partir de vidros de oxifluoretos apresentaram mecanismo de cristalização do tipo volumétrico e com nanocristais ainda não identificados. Essas vitro-cerâmicas não apresentaram efeito de GSH. Vidros de borato de bário de grandes dimensões foram facilmente moldados (75 x 75 x 5mm). As vitro-cerâmicas provenientes desses materiais apresentaram cristalização superficial. Verificamos que as vitro-cerâmicas de borato de bário possuem propriedade de geração de segundo harmônico e esse fenômeno foi atribuído a presença da fase cristalina  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . A eficiência de geração de segundo harmônico das vitro-cerâmicas de borato de bário foi da ordem de 12,5% em comparação a lâmina de  $\text{LiNbO}_3$  monocristalina.

## Capítulo VII: Sugestões para trabalhos futuros

Tem despertado grande interesse na comunidade científica o fato de termos conseguido realizar a cristalização de vidros utilizando-se como fonte de aquecimento um feixe laser. Como não era o objetivo desse trabalho, somente iniciamos alguns experimentos e deixamos como sugestão a realização de um estudo sistemático da cristalização do vidro de composição  $57\text{B}_2\text{O}_3 - 43\text{BaO}$  via laser.

Durante a realização dessa dissertação nos deparamos com um fenômeno que pode ser associado a separação de fases líquido-líquido para o sistema borato de bário. Sugerimos um estudo sistemático desse fenômeno para todo o sistema vítreo de borato de bário.

Também ficou sem uma análise detalhada a identificação das fases cristalinas das vitro-cerâmicas de oxifluoretos. A determinação estrutural dessas fases cristalinas fica como sugestão para trabalhos futuros.